

総合機器センター報告書

第18号

～センターだより～

岡山理科大学 研究・社会連携機構

総合機器センター

岡山理科大学 研究・社会連携機構 総合機器センターは、大学における教育・研究の基盤を支える重要な共用施設として、1985年に分析センターとして設立以来、さまざまな分析・計測機器を整備し、教員・研究員・学生の皆様に対して高度な測定環境を提供してまいりました。こうした機器運用を通じて多くの研究活動をご支援できましたことは、ひとえに利用者の皆様のご協力、ご理解の賜物であり、心より御礼申し上げます。

前回の報告書を発刊してから研究環境をさらに充実させるべく、2023年度にシングルセル発現解析用ライブラリ作成装置「Chromium iX」を導入し、生命科学・バイオインフォマティクス分野における一層の解析高度化を実現いたしました。また、2024年度にはタンパク質精製解析システムとして「AKTA pure 25」および「大型遠心分離機」を新規に整備し、生化学・分子生物学研究の質的向上を強く意図した基盤拡張を果たしております。これらの機器導入は、我が国における大学研究基盤の高度化という観点からも、重要な意義を有すると確信しております。今後、これら設備を活用した研究成果が数多く発信されることを期待しております。

しかしながら、機器を単に導入・設置するだけでは、その真価を発揮することはできません。適切な運用、定期的な保守・点検、そして利用者への技術支援・教育を含む総合的な体制整備が不可欠であります。本センターでは、専門職員を配置して、機器利用に関する相談体制の強化、技術講習会や操作マニュアルの充実、さらに安全管理・測定データの信頼性確保を念頭に、運営体制を日々見直し、改善に取り組んでおります。また、大学内の研究者のみならず、産学官連携・学外研究機関との共同利用を視野に入れ、地域社会及び産業界との連携促進を推進してまいります。

今後も総合機器センターは、「研究環境の質を向上させる」をキーワードに、共用機器を最大限に活用した研究支援体制の構築を目指し、大学全体の研究力強化に微力ながら貢献してまいります。研究・教育に携われる皆様におかれましては、引き続き機器利用へのご理解、ご支援を賜りますようお願い申し上げます。

本報告書が、本年度の活動状況を整理・記録するとともに、利用者の皆様や大学・社会の関係者の皆様にとって、次年度以降の研究推進に資する一助となれば幸甚に存じます。

目次

センターだより 第18号 巻頭言 センター長 岩永哲夫

兼務研究員研究報告

- ◆ルチルZr温度計のヒマラヤ片麻岩への適用 — EPMAによる定量分析の試み —
- ◆置換位置の異なるフェニレンジアミンスペーサーを導入した
3,6-置換カルバゾール骨格大環状分子の合成と構造, 電子特性
- ◆アリアルアセチリドによる(*E*)-スルホニルエテンの立体反転型求核置換を
利用した(*Z*)-エンジインの合成と凝集誘起光学特性
- ◆黒色の備前焼の微構造
- ◆UDP-配糖体化酵素 UGT76F2 のオーキシン生合成調節機構に関する研究
- ◆2級アミンを用いたハロゲンフリーな難燃性リグノセルロース
ナノファイバーの作製
- ◆アミノ(ホスフィニル)アレーンの光環化を経由した
パイ拡張カルバゾールの合成

兼務研究員リスト

新設機器のご紹介

- ◆タンパク質精製・解析システム (2023年度新設機器)

機器概要および研究実績 (2023年度～2024年度)

- ◆3960Tsunami 蛍光寿命測定装置
- ◆ESR (JES-PX2300) 電子スピン共鳴測定装置
- ◆MPMS (XL5) 磁気特性測定装置
- ◆SEM6490 走査型電子顕微鏡
- ◆VariMax X線構造解析装置
- ◆TOF/MS (autoflex speed) 飛行時間測定型質量分析計
- ◆WDS 電子プローブマイクロアナライザ
- ◆ECS400 核磁気共鳴装置
- ◆Thermo-Nicolet 顕微赤外分光装置・顕微レーザーラマン分光装置
- ◆SU8010 超高分解能走査電子顕微鏡
- ◆JEM-1400 透過型電子顕微鏡
- ◆FV3000 共焦点レーザー走査型顕微鏡
- ◆ECZ400S 核磁気共鳴装置
- ◆JEM-2800 フィールドエミッション型透過電子顕微鏡
- ◆LA-ICP-MS レーザーアブレーション質量分析装置
- ◆SmartLab 全自動多目的X線回折装置
- ◆遺伝子配列決定ハイスループット解析システム

機器利用実績 (2023年度～2024年度)

内部評価結果 (2023年度、2024年度)

規程集

機構組織図

センター組織図

機器配置図

兼務研究員 研究報告

ルチル Zr 温度計のヒマラヤ片麻岩への適用 — EPMA による定量分析の試み —

今山武志¹⁾*

1) 岡山理科大学フロンティ理工学研究所

ルチル中のジルコニウム (Zr) 含有量は温度依存性が強く、変成岩に記録された変成温度の推定に広く利用されている。本研究では、岡山理科大学に設置された電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) を用いてルチル中の微量 Zr 濃度を測定し、本装置で定量的分析が可能かどうかを検討した。極東ネパールに分布するヒマラヤ片麻岩中のザクロ石包有ルチルの Zr 含有量は約 342~398 ppm であり、Watson et al. (2006) のキャリブレーション式に基づく変成温度は約 654~666°C と算出された。これは、Imayama et al. (2010) によって推定された変成温度 (639±42°C) と概ね一致する。今後は、岩石化学組成が Zr 含有量に及ぼす影響、他分析装置による分析比較や標準鉱物の導入を検討し、より高精度な温度推定を目指す予定である。

1. はじめに

ルチル [TiO₂] は、花崗岩や変成岩などに広く産出する。ルチルの主成分はチタン (Ti⁴⁺) であるが、ジルコニウム (Zr⁴⁺) はイオン半径や電荷が近いため、一部置換することがある。このルチル中に取り込まれるジルコニウムの含有量は、温度に強く依存する一方で、圧力依存性は比較的小さいことが知られている (Watson et al., 2006; Ferry & Watson, 2007)。例えば、Watson et al. (2006) のキャリブレーションに基づく基本的な式は、

$$T(^{\circ}\text{C}) = \{4470 / (7.36 - \log_{10}(\text{Zr}_{\text{ppm}}))\} - 273$$

で与えられる。この式からは、高温になるほどルチル中のジルコニウム含有量が増えることが読み取れる。

ルチルは、ウランや鉛を含む場合があり、レーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析法 (LA-ICP-MS) によってその同位体比を測定することで、ウラン-鉛年代を求めることができる (Zack et al., 2011)。したがって、ルチル中のジルコニウム濃度から推定される温度と併せて解析すれば、温度-時間履歴の推定が可能となる。ルチル中の Zr 濃度の高精度分析は、通常 LA-ICP-MS などによって行われるが、この手法ではレーザーを直接試料表面に照射して微小領域を除去するため、同一粒子内の同一点からウラン-鉛年代を測定することは困難な場合がある。一方、電子プローブマイクロアナライザー (EPMA) は基本的に非破壊分析であるため、ルチル中の Zr 濃度を定量的に測定できれば、その後同一点での年代測定の適用も可能となる。そこで本研究で

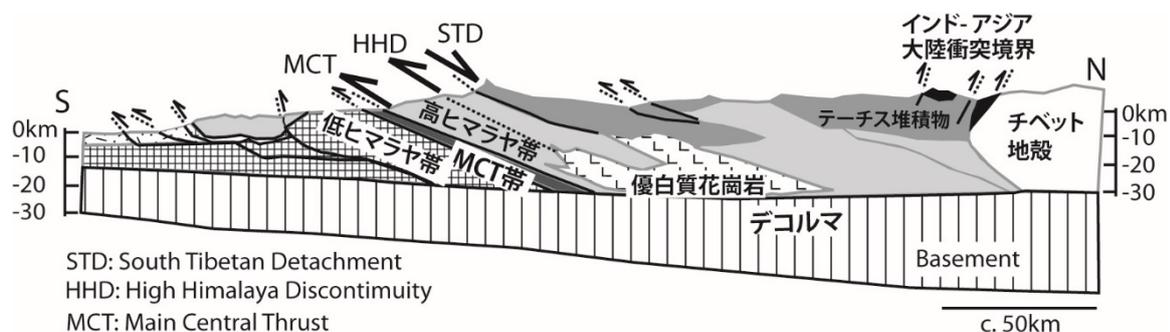


図1 ネパールヒマラヤの地質図

は、岡山理科大学に設置された EPMA を用いてルチル中の Zr 濃度を測定し、この温度計がどの程度実用的に適用できるかを予想的に検討した。

2. 試料概要

ヒマラヤ山脈は、約 5000 万年前にインド大陸とアジア大陸の衝突によって形成された典型的な大陸衝突帯である。極東ネパールでは、逆断層である主中央衝上断層 (Main Central Thrust: MCT) と、正断層である南チベットデタッチメント断層 (South Tibetan Detachment System: STDS) の活動により、高変成度岩からなる高ヒマラヤ帯が上昇したと考えられている (図 1)。本研究地域の変成圧力—温度条件の空間分布は、Imayama et al.

(2010) によって詳細に解析されている。彼らの結果によれば、MCT 帯および高ヒマラヤ帯の変成温度は、MCT 帯から高ヒマラヤ帯中部にかけて構造的上位に向かって約 570°C から 740°C へ上昇し、高ヒマラヤ帯上部では 710~810°C の範囲でほぼ等温的な温度勾配を示す (Imayama et al., 2010)。一方、変成圧力は MCT 直上で最大約 11 kbar に達し、その後、高ヒマラヤ帯上部では 5~6 kbar まで低下する。

本研究で用いた岩石試料 H1205 は、MCT 直上に位置するザクロ石粗粒片麻岩であり、主にザクロ石、黒雲母、白雲母、緑泥石、斜長石および石英から構成される。ザクロ石は斑状変晶 (ポーフィロブラスト) として産し、Mn がコアからリムに向かって減少する昇温期の累帯構造を示す。面構造は、黒雲母および白雲母の伸長方向によって定義される。Average P-T 計算法によって推定された変成圧力—温度条件は、約 10.6 kbar および 639±42°C である (Imayama et al., 2010)。また、ジルコンの変成リムのウラン—鉛年代から、変成年代は中新世初期と推定されている (Imayama et al., 2012)。

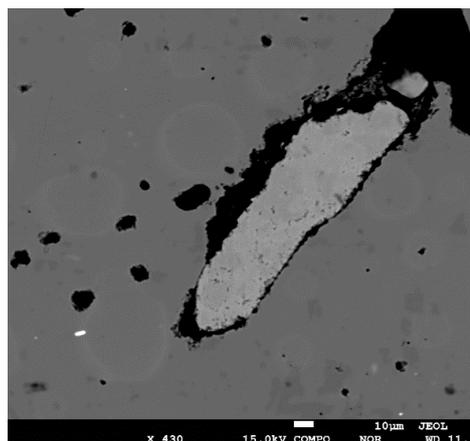


図 2 試料 H1205 のザクロ石中のルチル

3. ルチル化学組成分析

変成ピーク時の温度を推定するために、岩石試料 H1205 のザクロ石中のルチルを分析対象とした (図 2)。分析試料は、表面を 1 µm のダイヤモンドペーストで研磨した後、真空蒸着装置を用いて炭素蒸着を施した。ルチルの化学組成分析は、岡山理科大学総合機器センターに設置された電子プローブマイクロアナライザー (EPMA; JEOL JXA-8230) を用いて実施した。

ルチルの化学分析結果を表 1 に示す。TiO₂ は 99.80~100.46 wt%、SiO₂ は 0.02~0.04 wt%、FeO は 0.63~0.69 wt%、ZrO₂ は 0.05~0.062 wt% であった。Zr 濃度を ppm に換算すると、約 342~398 ppm に相当する。

4. 推定変成温度と考察

上記の Watson et al. (2006) のキャリブレーション式を用いて、変成温度を推定すると、約 654~666°C と算出される。これらの変成温度は、鉱物組み合わせから推定される角閃岩相変成作用と調和的である。また、Imayama et al. (2010) によって推定された変成ピーク温度 (639±42°C) と誤差の範囲内で一致する。このことは、ルチルのジルコニウム濃度分析と地質温度計の有効性を示唆する。

ルチルのジルコニウム温度計が適切に作用するためには、ルチルがジルコンと石英と化学平衡状態にあることを前提としている。本研究試料では、ジルコンと石英は共存しており、この条件は満たしている。圧力の影響は、比較的小さいが、11 kbar の高圧下では、ジルコニウムの取り込みがわずかに抑制され、推定温度が若干低くなる傾向があるかもしれない。

イルメナイトなどの共存鉱物が存在すると、ジルコニウムを競合的に取り込む場合があり、ルチルのジルコニウム濃度に影響を与える可能性がある。研究試料では、ルチルの一部は、イルメナイトに置換されている場合があるが、これは岩石の上昇時 (等温減圧時) におきた反応であり、変成ピーク時のルチルとは共存していたとは考えにくい。

5. 今後の展開と課題

表1 ルチルの化学組成

	Rt1-6	Rt1-2	Rt1-3
(wt. %)			
MgO	0.00	0.00	0.00
Na ₂ O	0.00	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	0.14	0.13	0.07
SiO ₂	0.04	0.04	0.02
K ₂ O	0.00	0.00	0.00
CaO	0.00	0.00	0.00
TiO ₂	99.80	99.48	100.46
MnO	0.01	0.02	0.02
ZrO ₂	0.05	0.061	0.062
FeO (total)	0.69	0.65	0.63
Total	100.72	100.38	101.25
Mg	0.000	0.000	0.000
Na	0.000	0.000	0.000
Al	0.002	0.002	0.001
Si	0.000	0.000	0.000
K	0.000	0.000	0.000
Ca	0.000	0.000	0.000
Ti	0.994	0.994	0.995
Mn	0.000	0.000	0.000
Fe (total)	0.008	0.007	0.007
Sum (cations)	1.004	1.004	1.004
Zr (ppm)	342	395	398

本研究では、変成ピーク時の温度を推定するために、ザクロ石中に包有されたルチルに着目して分析を行った。しかし、基質中のルチルや、イルメナイトに置換されたルチルの解析・比較も、変成履歴の解明に有効であると考えられる。また、使用する地質温度計のキャリブレーション式によって推定温度が異なることが知られているため、どの程度の誤差が生じるかを検討する必要がある。

今回用いた Zr-in-rutile 温度計のように、単一元素の濃度から温度を推定する手法は、多様な試料に容易に適用できるという利点がある。一方で、その鉱物が含まれる岩石の全岩化学組成（例えば、苦鉄質岩と花崗岩質岩）によって Zr 濃度が影響を受ける可能性が高い。そのため、複数の地質温度計を併用し、結果を相互に検証することが望ましい。

EPMA 分析の精度を確認するためには、同一試料・同一測定点を LA-ICP-MS で分析し、結果を比較検討することも重要である。さらに、既知の Zr 濃度をもつ標準ルチル試料を準備し、装置のキャリブレーションを行うことで、Fe や Si などの不純物によるマトリックス効果を補正し、測定誤差を低減できると期待される。加えて、分析条件（測定時間やビーム径など）の最適化によって検出限界を向上させることができれば、本手法の適用範囲はさらに拡大するだろう。

引用文献

- Ferry, J. M. & Watson, E. B. (2007). New thermodynamic models and revised calibrations for the Ti-in-zircon and Zr-in-rutile thermometers. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 154, 429-437.
- Imayama, T., Takeshita, T. & Arita, K. (2010). Metamorphic P-T profile and P-T path discontinuity across the far-eastern Nepal Himalaya: investigation of channel flow models. *Journal of Metamorphic Geology* 28, 527-549.
- Imayama, T., Takeshita, T., Yi, K., Cho, D.-L., Kitajima, K., Tsutsumi, Y., Kayama, M., Nishido, H., Okumura, T., Yagi, K., Itaya, T. & Sano, Y. (2012). Two-stage partial melting and contrasting cooling history within the Higher Himalayan Crystalline Sequence in the far-eastern Nepal Himalaya. *Lithos* 134-135, 1-22.
- Watson, E. B., Wark, D. A. & Thomas, J. B. (2006). Crystallization thermometers for zircon and rutile. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 151, 413-433.

Application of the Zr-in-Rutile thermometer to Himalayan gneisses: A preliminary evaluation using EPMA

Takeshi IMAYAMA¹⁾ *

1) Institute of Frontier Science and Technology, Okayama University of Science,

1-1 Ridai-cho, Kita-ku, Okayama, 700-0005, Japan

The zirconium (Zr) content in rutile is highly temperature-dependent and serves as a useful geothermometer for estimating metamorphic temperatures recorded in metamorphic rocks. In this study, we analyzed trace amounts of Zr in rutile using an electron probe microanalyzer (EPMA) installed at Okayama University of Science, in order to evaluate whether quantitative analysis of Zr can be achieved with this instrument. Rutile grains included in garnet from Himalayan gneisses collected in eastern Nepal were examined. The analyzed rutile shows Zr contents ranging from approximately 342 to 398 ppm. Metamorphic temperatures calculated using the calibration of Watson et al. (2006) yield values of about 654–666°C, which are broadly consistent with the temperature of 639±42°C estimated from conventional thermobarometric calculations (Imayama et al., 2010). These results demonstrate the potential applicability of EPMA-based Zr-in-rutile thermometry to high-grade metamorphic rocks. Future work will focus on improving analytical precision and temperature estimation by examining the influence of bulk-rock chemistry on Zr incorporation, as well as by employing analytical comparisons and standard mineral materials for calibration.

Keywords: rutile; zirconium; EPMA

置換位置の異なるフェニレンジアミンスペーサーを導入した 3,6-置換カルbazool骨格大環状分子の合成と構造, 電子特性

古長 楓,¹ 尾崎 愛美,² 山内 智和,² 岩永 哲夫*^{1,2}

1 岡山理科大学大学院理工学研究科自然科学専攻

2 岡山理科大学理学部化学科

1. 序論

カルbazool (Cz) ユニットは, 平面かつ剛直な構造を有し, 化学的に安定で電子供与性の高い芳香族単位として知られている. その優れた電子的特性から, 有機太陽電池や有機EL (有機発光ダイオード) などの有機エレクトロニクス分野において, ドナー部位として広く利用されている. 特に, カルbazoolを繰り返す単位とするオリゴマーは, 有機電界効果トランジスタや有機発光ダイオード, 有機太陽電池などの機能性デバイス材料として応用されている. 中でも, 3,6-位に置換基を導入したカルbazool誘導体やオリゴマーは, 3,6位での求電子芳香族置換反応が容易であることから, 多様な電子構造をもつ化合物群として精力的に研究が行われている^[1].

一方, 本研究で注目するフェニレンジアミン類はベンゼン環に2つのアミンが導入されたユニットである. それらを繰り返して連結したポリアニリンは, 導電性高分子の代表例として知られている (Figure 1a)^[2]. ポリアニリンはその構造的特徴と電子的性質により, スピン輸送材料や有機エレクトロニクス材料への応用が近年活発に検討されている. 特に酸化状態を制御することで, π 共役系全体に電子が非局在化し, ラジカルカチオンとして安定化することが可能である. この非局在化した正電荷の安定性は, アニリン骨格の高い電子供与性と広がった π 共役系に由来しており, 酸化還元活性材料としても有望視されている.

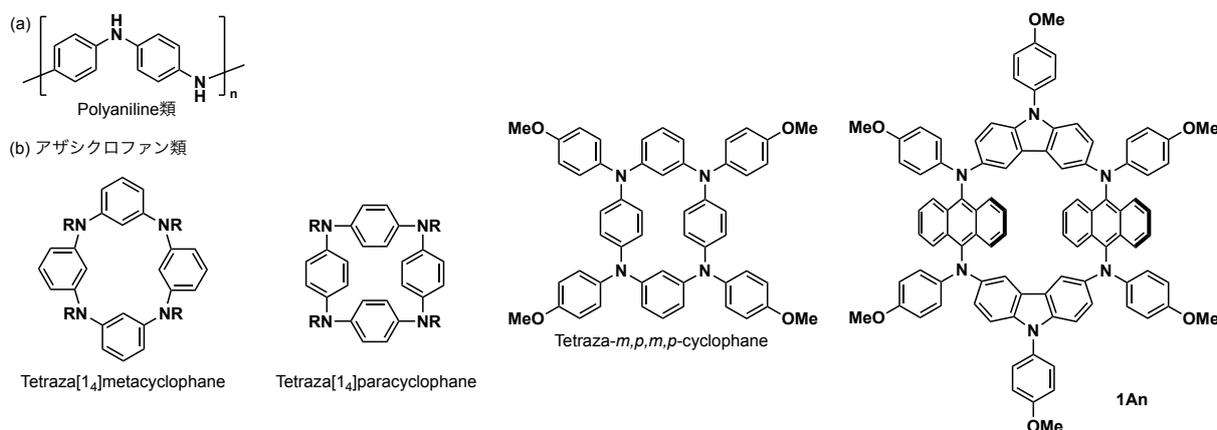


Figure 1. ポリアニリンの構造とアザシクロファン類の例

さらに, このような π 共役系高分子の末端を閉じて環状構造にすることで, より特異な電子構造やスピンの状態を示すアザシクロファン類が報告されている (Figure 1b)^[3]. その代表例であるテトラアザシクロファンは, 複数のアニリン単位をメタ位やパラ位で連結した環状分子であり, 高い対称性と π 共役系の非局在

化を兼ね備えている．このような分子では，環全体にわたるスピン密度の分布や相互作用が顕著となり，高スピン多重度の基底状態を示すことが可能であり，有機磁性体や分子スピントロニクスへの応用に向けた設計指針として注目されている^[4]．

我々はこれまでに，カルバゾールユニットと9,10-アントリレンユニットを含むテトラアザシクロファンおよびそのフェニレン類似体 (**1p**) を合成し，それらの酸化状態における電子物性を明らかにしてきた^[5]．9,10-置換アントリレンユニットの立体効果によりラジカルカチオンでは，9,10-ジアミノアントリレン部位のHOMOからカルバゾール部位のLUMOへの分子内電荷移動 (CT) 相互作用が起こっていることを明らかにした．一方，**1p**ではこれとは逆方向のCT相互作用が示唆され，立体的に嵩高いアントリレンユニットが電子状態に大きく影響することを明らかにした．

そこで本研究では，報告したパラフェニレンジアミンで連結したカルバゾール環状分子**1p**を基に，カルバゾールユニット間の距離をより近接させることを目的として，オルトやメタ置換したフェニレンジアミン類をスペーサーとして導入した新規含窒素大環状分子を設計・合成した．スペーサーの結合位置の違いによる電子のおよび構造的な特性を明らかにしたので以下に報告する (Figure 2) ．

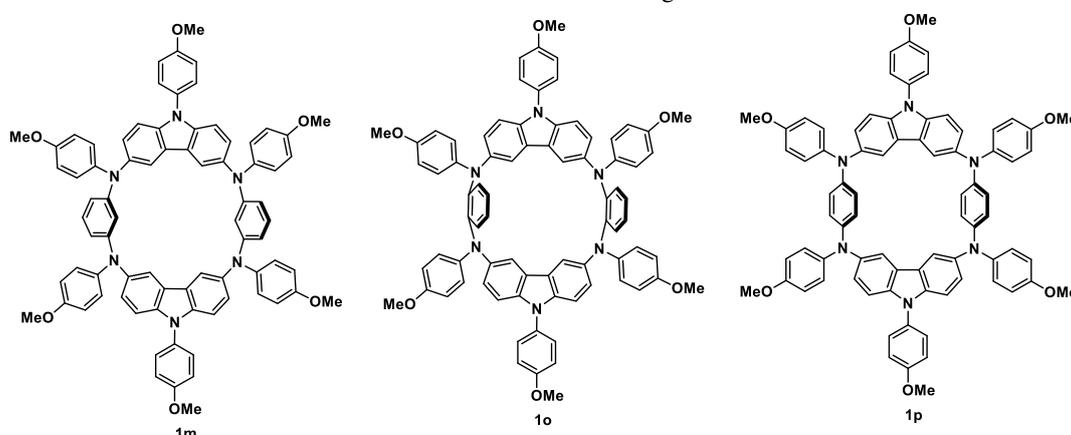
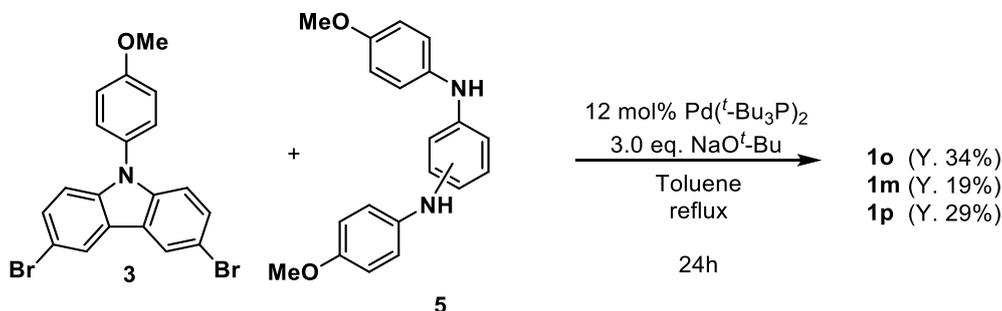


Figure 2. カルバゾールを組み込んだ目的化合物**1**の構造式

2. 結果と考察

2-1 合成

既知の3,6-ジブロモカルバゾール誘導体**3**に対して，対応するオルトフェニレンジアミン誘導体またはメタフェニレンジアミン誘導体とのBuchwald-Hartwigクロスカップリング^[6]により，目的化合物 **1o**と**1m**をそれぞれ黄色固体として合成した (Scheme 1, 収率**1o**: 34%, **1m**:29%) ．これらの化合物は，¹H NMRおよびMALDI-TOF MSスペクトルにより構造を同定した．



Scheme 1. Buchwald-Hartwigクロスカップリングを用いた環状化合物**1**の合成

2-2 構造

結晶構造解析に適した単結晶の作成を再結晶により試みたが，**1o**と**1p**については十分な品質の結晶を得ることができなかった．そのため，DFT計算によりこれらの分子構造の最適化を行った．B3LYP/6-31G(d)レベルでのDFT 計算により得られた最適化構造を Figure 3 に示す．

化合物**1o**は、2つのカルバゾールユニット (Cz) が向かい合い、その反対側にフェニレンが配置している alternate 構造を有していた。環構造に対して対面上に位置しているカルバゾール由来の窒素原子間の距離は 5.78 Åであった。一方、化合物**1p**では 2つの Cz ユニットがわずかに平面になるように配置し、パラフェニレンユニットは空孔に対してほぼ垂直 (約97°) であった。このことから、結合位置の違いが分子のねじれ構造および空間配置に顕著な影響を与えることが示唆された^[5]。

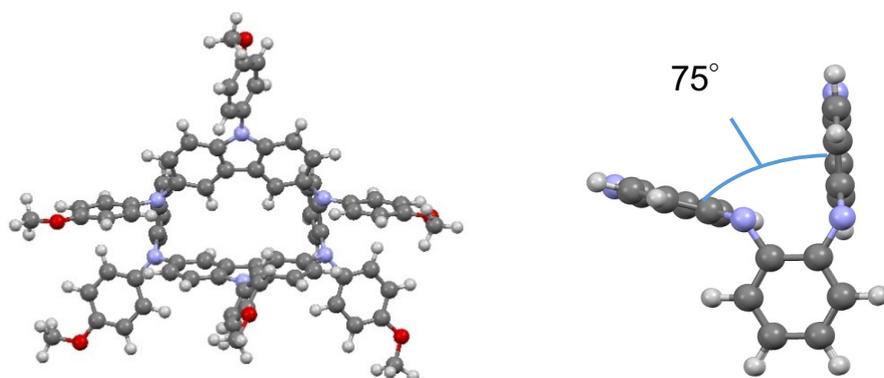


Figure 3. DFT計算による化合物**1o**の最適化構造 (B3LYP/6-31G(d)レベル)

一方、化合物**1m**はベンゼン溶液から再結晶することで良質な単結晶を得ることに成功し、X線結晶構造解析を行うことができた (Figure 4)。その結果、2つの Cz ユニットはほぼ同一平面上に位置し、フェニレンユニットは反対方向へ向くように配置されていた。これにより、分子全体で対称性の高い環状構造を形成していることが確認された。一方、空孔の大きさは、Cz 同士の窒素原子間距離が10.4 Å、2つのフェニレンスペーサーの炭素間距離が短いものは7.3 Åであった。

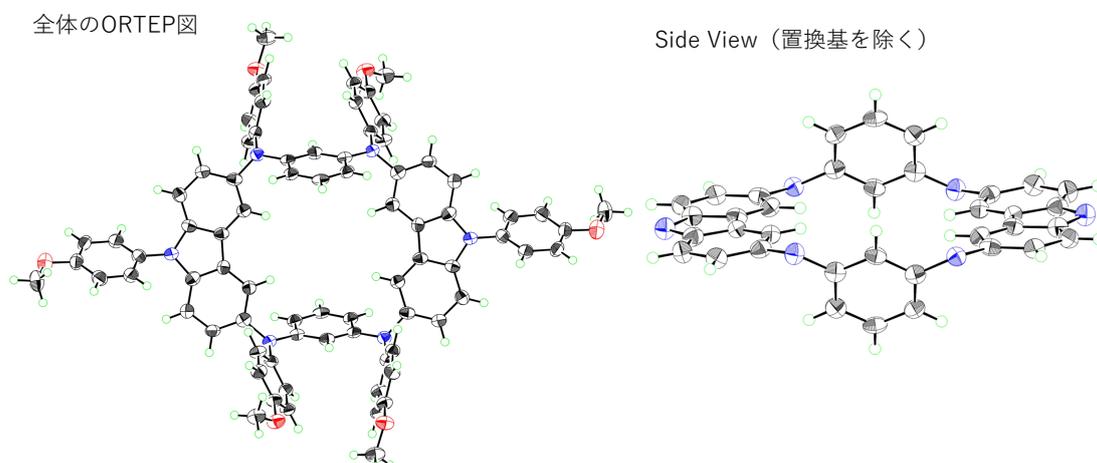


Figure 4. X線結晶構造解析により明らかにした化合物**1m**の分子構造

2-3 サイクリックボルタモグラム

化合物**1**の酸化電位を調べるために、*n*-Bu₄NPF₆を電解質として加えたCH₂Cl₂溶液中でのサイクリックボルタメトリーを測定した (Figure 5 & Table 1)。化合物**1o**と**1p**のボルタモグラムは可逆な4段階の酸化波として観察された。一方、化合物**1m**では擬可逆な三段階の酸化波が観測された。第一酸化電位を比較すると、**1p**が最も酸化されやすかったことから、カルバゾールをフェニレンのパラ位で連結する事でパイ共役が効率よく拡張していることに起因したと考えられる。

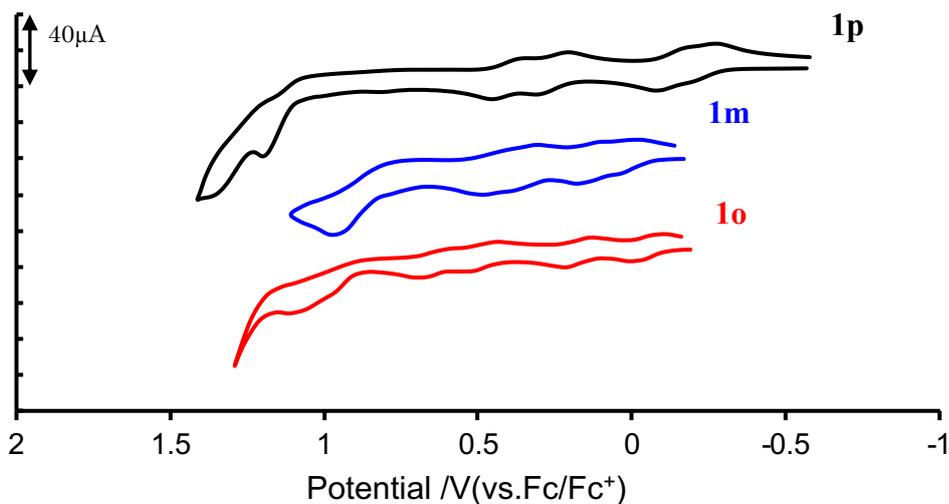


Figure 5. 化合物**1o** (赤線), **1m** (青線), **1p** (黒線) のサイクリックボルタモグラム

Table 1. 化合物**1**の酸化電位

compound	E_{ox1}	E_{ox2}	E_{ox3}	E_{ox4}
1p	-0.19	-0.08	+0.30	+0.45
1m	+0.03	+0.18	+0.38	+0.48
1o	-0.04	+0.21	+0.51	+0.71

Measured in 0.5mM CH_2Cl_2 solution containing 0.1 M *n*- Bu_4NPF_6 (scan rate 100 mV/s).

2-4 電子スペクトル

置換位置の変化に伴う光学特性の違いを明らかにするため、各化合物の吸収スペクトル及び蛍光スペクトルを測定した (Figure 6)。全ての化合物について、ジクロロメタン溶液 (1.5×10^{-5} M) 中で測定を行った。

吸収スペクトルにおける長波長側の極大吸収波長は、**1o**および**1m**では414 nmに観測され、一方、**1p**では425 nmに観測された。これはカルバゾールユニットをパラ位で連結することで π 共役系が拡張したことに起因すると考えられる。蛍光スペクトルにおいて、**1o**と**1m**の蛍光波長が442 と447 nm に観測され、**1p**では474 nmと最長波長に観測された、Stokes シフトを見積もると**1p**が最も大きくなり、励起状態での構造変化が大きいものと予想される。また、すべての化合物の蛍光量子収率は低かった。

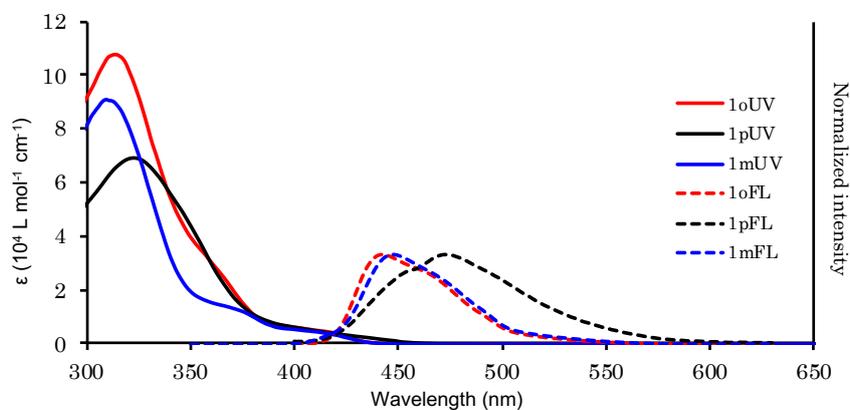


Figure 6. 化合物**1**の吸収スペクトル (実線) と蛍光スペクトル (破線) (CH_2Cl_2 溶液)。

Table 2. 化合物**1**の電子スペクトルデータ (CH₂Cl₂溶液)

Compounds	$\lambda_{\max}/\text{nm} (\epsilon)$	$\lambda_{\text{em}}/\text{nm}(\Phi_{\text{F}})$	Stokes Shift/nm
1o	314 (86900), 414 (4200)	442 (0.09)	28
1m	310 (69300), 414 (4200)	447 (0.14)	33
1p	321 (69300), 425 (3300)	474 (0.08)	49

3. 結論

3,6-カルバゾールを異なる置換位置のフェニレンジアミンユニットで連結した環状化合物**1**をBuchwald-Hartwigクロスカップリングを用いて、それぞれ合成した。化合物**1m**の単結晶をベンゼンから再結晶することで得られたため、X線単結晶構造解析を行った。化合物**1m**の構造は、二つのカルバゾールは平面に位置し、フェニレン骨格が反対になるよう、いわゆるAlternate型に配置されていた。吸収スペクトルにおいて、最大吸収波長は環状化合物**1o**, **1m**ともに414 nmに観測された。しかしながら環状化合物**1p**の最大吸収波長が425 nmへ長波長シフトしていたことから、パラ位でカップリングすることによりパイ共役拡張の効果が確認された。サイクリックボルタモグラムの結果からも同様の傾向が見られた。

このような化合物群の創製により、電子豊富な環状化合物が有する興味深い特性を引き出し、窒素を含んだパイ共役系を持つ新たな機能を引き出していきたい。

4. 実験校

4-1 装置や試薬

NMRスペクトルは、日本電子社JNM-ECS400とJNM-ECZ400S (¹H: 400 MHz, ¹³C: 100 MHz)を用いて測定した。高分解能質量分析は、ブルカー社 autoflex speed TOF/TOF (MALDI-TOF法)と日本電子社 MStation-700スペクトロメーター (FAB法)により測定した。またX線結晶構造解析は、Rigaku VariMax with Saturnを用いて測定した。これらの装置は岡山理科大学総合機器センターに設置されており、すべてのデータ解析を本学で行った。吸収スペクトルはHITACHI社U-3000で、蛍光スペクトルは日本分光社FP-6500でそれぞれ1 cmの角セルを利用してジクロロメタン中で測定した。蛍光スペクトルを測定する際は、溶媒をArガスでバブリングして、脱気した。サイクリックボルタモグラムは、ALS社電気化学アナライザーModel 610Aにより測定した。作用電極はグラッシーカーボン、参照電極はAg/AgCl電極、対向電極には白金線を用いた。電解質として0.1 M *n*-Bu₄NPF₆を用いて、ジクロロメタン溶液中で測定した。

すべての試薬は市販品を用いており、特にコメントしない限りは精製作業を行っていない。カラムクロマトグラフィーは、富士シリシア社シリカゲル (NH, 70–100 mesh)により分離精製を行った。

4-2 合成

化合物**1o**の合成手順を以下に示す。化合物**1m**と**1p**の合成は、同様の手法で行った。

十分にAr置換したジムロート付二口フラスコに3,6-ジブromoカルバゾール**2** (270 mg, 624 μmol), *o*-フェニレンジアミン誘導体**3** (200 mg, 624 μmol , 1.0 eq), NaO^tBu(180 mg, 1.87 mmol, 3.0 eq), Pd(^tBu₃P)₂ (38.94 mg, 76.19 μmol , 12 mol%)を入れ、脱気したtoluene (10 mL)を加えて、24時間の加熱還流を行った。反応終了後、室温まで放冷して、内容物をナスフラスコに移して溶媒を留去した。残渣に水 (50 mL) を加えて、CH₂Cl₂ (100 mL×3)で抽出操作した。有機層をすべて混合し、無水Na₂SO₄で乾燥、ろ過し、溶媒を留去した。精製はシリカゲルカラムクロマトグラフィー(NH) (hexane: CH₂Cl₂ = 3: 1)を行った。

1o: Yield 33%; m.p.249.0-253.3°C (decomp.); ¹H NMR (400 MHz, C₆D₆): δ 3.20 (s, 6H), 3.29 (s, 12H), 6.61 (m, *J* = 9.2 Hz, 4H), 6.74* (m, 4H), 6.77 (m, *J* = 10 Hz, 12H), 7.01 (s, 12H), 7.30 (m, *J* = 8 Hz, 4H), 8.30 (s, 4H); ¹³C{¹H} NMR (100 MHz, C₆D₆): δ 54.9, 55.0, 109.9, 113.5, 114.4, 114.9, 122.5, 123.8, 124.8, 125.8, 129.2, 131.0, 138.2, 141.9, 142.3, 143.8, 156.0, 158.7 (1本不足); HRMS-FAB: *m/z* [M]⁺ calcd for C₇₈H₆₂N₆O₆: 1178.4731; found: 1178.4733. (*C₆D₆と**1m**のシグナルが重なっているため、正確なシグナルの位置や*J*値が確認できていない。)

1m: Yield 19%; m.p. 252.8–254.6°C; ¹H NMR (C₆D₆, 400 MHz) δ 3.28 (s, 6H), 3.28 (s, 12H), 6.69 (d, *J* = 9.2 Hz, 8H), 6.70 (d, *J* = 8.4Hz, 4H), 6.95* (d, 4H), 7.00* (d, 4H), 7.13* (d+t, 6H), 7.19* (d, 8H), 7.32 (s, 2H), 7.35(d, *J* = 2.4 Hz, 4H), 7.17(s, 4H); MS (MALDI-TOF): *m/z* [M]⁺ calcd for C₇₈H₆₂N₆O₆: 1178.4731; found: 1178.5576.

(*C₆D₆と1mのシグナルが重なっているため、正確なシグナルの位置やJ値が確認できていない。H-H COSYを用いた帰属をもとにプロトン数を算出した。)

1p^[5]: Yield 29%; m.p. 265.0–268.0°C; ¹H NMR (Aceton-d₆, 400 MHz) δ 3.77 (s, 12H), 3.92 (s, 6H), 6.87 (d, *J* = 9.2 Hz, 8H), 6.95 (s, 8H), 7.08 (t, *J* = 8.8 Hz, 12H), 7.21 (d, *J* = 7.2, 8H), 7.51 (d, *J* = 8.8 Hz, 4H), 7.87 (s, 4H); ¹³C{¹H} NMR (C₆D₆, 100 MHz) δ 54.31, 110.42, 114.39, 114.62, 116.49, 122.30, 123.94, 124.59, 125.96, 128.12, 130.15, 138.23, 141.63, 141.85, 143.26, 155.30, 1580.42 (1本不足); HRMS–FAB: *m/z* [M]⁺ calcd for C₇₈H₆₂N₆O₆: 1178.4731; found: 1178.4712.

4 – 3 X線結晶構造解析

1mの回折データはRigaku Varimax with Saturn CCD回折計で収集し、Mo K α 線 ($\lambda = 0.71073\text{\AA}$) を用いて、最大2 θ 値55.0°まで測定した。解析ソフトは、Yadokari-XG 2009 programを使用した。構造は直接法 (SHELXS-97) で解析し、その後、全行列最小二乗法 (SHELXL-97) で精密化した。

1m: Formula C₁₀₂H₆₈N₆O₆, F. W. 1473.62, crystal size 0.20 × 0.20 × 0.02 mm³, triclinic, space group $P\bar{1}$ (#2), *a* = 10.294(7), *b* = 11.157(8), *c* = 18.143(13) Å, α = 85.38(3), β = 79.78(3), γ = 78.09(3)°, *V* = 2004(2) Å³, *Z* = 1, *D*_{calc} = 1.221 g cm⁻³, μ (Mo K α) = 0.76 cm⁻¹, *T* = 113 K, Number of data 31893, Number of data used 9095 (*I* > 2.0 σ (*I*)), *R*₁ = 0.1163, *wR*₂ = 0.3599, GOF 1.013.

参考文献

- [1] a) V. Sebastian, D. Theresa, C. Harald, H. Marco, L. Christoph, *Polymer J.* **2014**, *52*, 890-911. b) Long-Jia Zeng, Gang Liu, Bin Zhang, Junneng Chen, Yu Chen, En-Tang Kang, *Polymer Journal.* **2012**, *44*, 257.
- [2] J. Epstein, J. M. Ginder, F. Zuo, H.-S. Woo, D. B. Tanner, A. F. Richter, M. Angelopoulos, W. S. Huang, and A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.* **1987**, *21*, 63.
- [3] a) A. Ito, Y. Ono, K. Tanaka, *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 8236. b) A. Ito, Y. Yokoyama, R. Aihara, K. Fukui, S. Eguchi, K. Shizu, T. Sato, K. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8205. c) S. I. Hauck, K. V. lakshmi, J. F. Hartwig, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 2057.
- [4] a) D. Sakamaki, A. Ito, Y. Tsutsui, S. Seki, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 13348. b) T. D. Selby, S. C. Blackstock, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 2053. c) R. Kurata, D. Sakamaki, M. Ueba, M. Kinoshita, T. Iwanaga, T. Matsumoto, A. Ito, *Org. Lett.* **2017**, *19*, 4371. d) Y. Yamamoto, K. Wakamatsu, T. Iwanaga, H. Sato, S. Toyota, *Chem. Asian J.* **2016**, *11*, 1370.
- [5] T. Iwanaga, T. Yamauchi, S. Suzuki, K. Okada, *J. Org. Chem.* **2017**, *82*, 10699.
- [6] P. Ruiz-Castillo, S. L. Buchwald, *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 12564.

Synthesis and electronic properties on oxidized states of 3,6-substituted carbazole-based macrocycles with phenylenediamine spacers of different connectivity

Kaede Kocho,¹ Ami Ozaki,² Tomokazu Yamauchi,² and Tetsuo Iwanaga*^{1,2}

1 Graduate School of Science and Engineering, Okayama University of Science

2 Department of Chemistry, Faculty of Science, Okayama University of Science,

1-1 Ridai-cho, Kita-ku, Okayama 700-0005, Japan

Three macrocyclic compounds (**1o**, **1m**, and **1p**) consisting of 3,6-substituted carbazole units connected by phenylenediamine linkers with different substitution positions were synthesized via Buchwald–Hartwig cross-coupling reactions. Single crystals suitable for X-ray diffraction were obtained for compound **1m** by recrystallization from benzene, allowing its molecular structure to be elucidated. The X-ray analysis revealed that two carbazole units lie nearly on the same plane, while the phenylene groups adopt an alternating orientation. The UV–vis absorption spectra of **1o** and **1m** showed identical absorption maxima at 414 nm, whereas compound **1p** exhibited a red-shifted maximum at 425 nm. This bathochromic shift indicates that para-linkage between the phenylene and carbazole units enhances π -conjugation across the macrocyclic framework. These results demonstrate that the electronic structure of carbazole-based azacyclophanes can be finely tuned by controlling the connectivity of the phenylenediamine spacers.

The development of such electron-rich macrocycles provides valuable insights into the design of π -conjugated systems incorporating nitrogen atoms, offering potential for future applications in functional electronic and optical materials.

Keywords: azacyclophane; absorption spectrum; molecular structure; cyclic voltammogram.

アリールアセチリドによる(E)-スルホニルエテンの立体反転型求核置換を利用した(Z)-エンジンの合成と凝集誘起光学特性

赤木宥太・渡部 光・酒見俊輝・古松 創・山田隼輔・牧 涼介・

奥田 靖浩・赤司治夫*・若松 寛**・草野圭弘・折田明浩

岡山理科大学工学部応用化学科

*岡山理科大学大学フロンティア理工学研究所

**岡山理科大学理学部化学科

1 概要

本研究では、3種類の末端アルキン为原料とする連続三段階反応により、(Z)-エンジンの効率的合成法を開発した。本反応は、① $I_2/PhSO_2Na$ によるヨードスルホニル化、② Sonogashira-Hagihara カップリングによるアルキン導入、③ アリールアセチリドによる求核付加-脱離反応から構成される。特に、(E)-スルホニルエテンに対する求核置換反応が立体反転を伴って進行し、選択的に (Z)-エンジンを与えることをX線結晶構造解析により明らかにした。

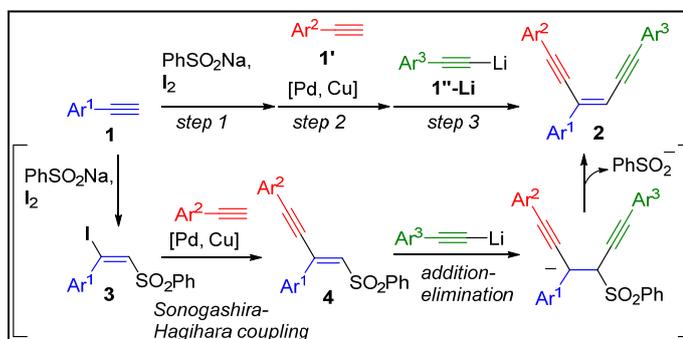
得られた (Z)-エンジンは溶液状態および固体状態の双方で発光を示し、ジフェニルアミノ置換体では顕著なソルバトフルオクロミズムが観測された。溶媒をトルエンからアセトニトリルへ変更すると、発光色は青色から黄色へ大きく変化した。

2-1 背景

近年、エンジンは光機能材料としても注目されており、特に多置換芳香族エンジンでは凝集誘起発光(AIE)や二重発光などの興味深い光物性が報告されている。置換基の電子供与性および電子求引性により発光特性が大きく変化することが知られている一方で、多くの場合、オレフィン部位における cis-trans 異性化が速いため、蛍光量子収率が十分に向上しないという課題が存在する。

(Z)-エンジンの合成法としては、Sonogashira カップリング、スルホキシドやスルホンアミドを利用した反応、リン化合物を用いた二重エチニル化反応、ならびに遷移金属触媒を用いたアルキン三量化反応などが報告されている。しかしながら、多置換型エンジンを簡便かつ高選択的に構築可能な新規合成法の開発が依然として求められている。

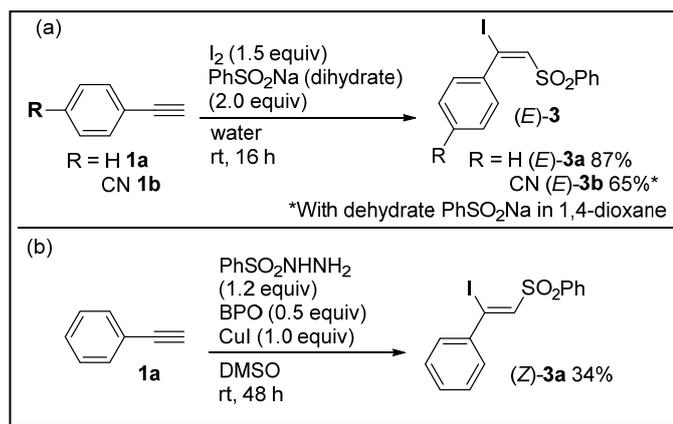
そこで本研究では、アリールアルキンを出発原料とした段階的変換により、三つのアルキン成分を連結したトリ置換 (Z)-エンジンの効率的合成法を設計した。さらに、中央に AIE 発光団を含む拡張 π 共役構造を導入することで、溶液および固体状態の双方で強い発光を示す分子の創製を目指した。また、合成中間体および生成物の UV-vis 吸収および発光特性を解析し、分子構造と光物性との相関を明らかにすることを目的とした。



2-2 Synthesis of Iodoethenyl Sulfones 3 (ヨードエテニルスルホン 3 の合成)

末端アリールアルキンに対して I₂ およびベンゼンスルフィン酸ナトリウムを用いたヨードスルホニル化反応を行ったところ、水中条件下において (E)-体が高い立体選択性および収率 (最大87%) で得られた。本手法は置換基を有する基質にも適用可能であり、CN 置換体および CF₃ 置換体も良好に合成できた。

一方、スルホノヒドラジドを用いた条件では (Z)-体の生成も確認されたが、収率は低かった。これらの結果から、本反応は反応条件により E/Z 選択性が変化することが示された。



2-3 Synthesis of Sulfonyl Enyne **4** (スルホニルエンイン **4** の合成)

次に、中間体 **3** のヨウ素部位を利用し、Sonogashira-Hagihara カップリングによって第二のアルキンを導入し、スルホニルエンイン **4** を合成した。

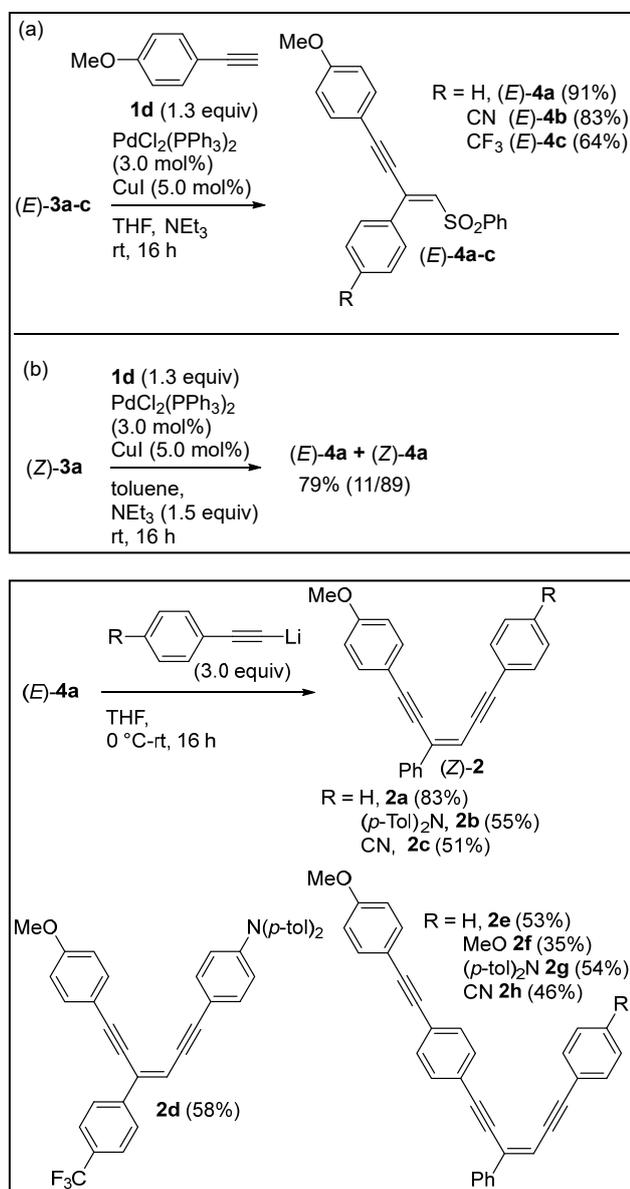
(E)-**3a** と各種末端アルキンを Pd/Cu 触媒条件下で反応させたところ、高収率 (最大91%) で (E)-**4** が得られた。単結晶 X 線構造解析により E 配置が確認された。また、 π 拡張アルキンや電子供与性・電子求引性置換基を有する基質にも適用可能であり、本反応の一般性が示された。

興味深いことに、(Z)-**3a** を用いた場合には反応中に Z→E 異性化が進行し、主生成物として (E)-体が得られた。この挙動は、酸化的付加中間体における立体反発の緩和によるものと考えられる。

2-4 Synthesis of Enediyne **2** via Nucleophilic Addition-Elimination (求核付加-脱離によるエンジイン **2** の合成)

本段階は本研究の核心であり、スルホニルエンイン **4** にリチウムアセチリドを作用させることでスルホニル基を置換し、目的とする (Z)-エンジイン **2** を合成した。

(E)-**4a** にリチウムフェニルアセチリドを作用させると、83% の収率で (Z)-**2a** が選択的に生成し、X線構造解析により Z 配置が確認された。本反応は種々の置換アセチリドにも適用可能であったが、CN 基のような塩基不安定基では



副反応が観測された。

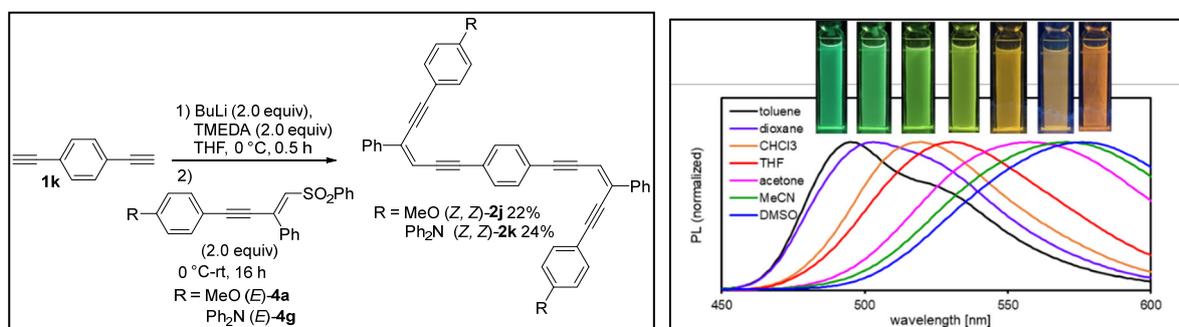
本反応の重要な特徴は、立体反転 (stereoinvertive) 機構で進行する点である。DFT 計算の結果、求核付加後に形成されるプロパルギル/アレニルアニオン中間体間の安定性差 (約6.8 kcal/mol) が Z 体選択性を支配することが示された。特に、リチウムカチオンとアルキンとの配位相互作用による中間体の安定化が鍵となることが明らかとなった。

3 Optical Properties of Eneidyne **4** (スルホンルエンイン **4** の光学特性)

(Z)-エンジイン誘導体の光学特性を UV-vis 吸収および蛍光測定により評価した。溶液中では置換基効果が顕著に現れ、アミノ基置換体 (**2b**, **2d**) は吸収および発光が長波長側へシフトし、非常に高い蛍光量子収率 ($\Phi_F = 0.95-0.98$) を示した。一方、無置換体およびシアノ置換体は弱い発光しか示さなかった。結晶状態では **2a** および **2c** において発光が大きく増強され、凝集誘起発光増強 (AIEE) 特性が確認された。また **2a** は粉砕により約70 nm の赤方シフトを示し、メカノフルオロクロミズムを示した。 π 共役を拡張した誘導体 (**2e-h**) では吸収・発光がさらに長波長化し、電子供与基導入により発光効率が大幅に向上した (最大 $\Phi_F = 0.99$)。固体状態でも強い発光を保持し、特にジフェニルアミノ置換体は高効率の黄色発光を示した。

さらに、1,4-ジエチルベンゼンを用いた二重求核スルホンル置換反応により、bis(eneidyne) 化合物 (Z,Z)-**2j** および **2k** の合成にも成功した。収率は22-24%と中程度であったが、二重エンジイン骨格の構築が可能であることを示した。

光物性評価では、(Z,Z)-**2j** は CHCl_3 中で 393 nm に吸収帯を示し、472 nm に高効率発光 ($\Phi_F = 0.77$) を示した。ジフェニルアミノ基を導入した (Z,Z)-**2k** では π 共役拡張がさらに進行し、吸収は 439 nm へ長波長化し、溶液中で非常に高い量子収率 ($\Phi_F = 0.97$) を示した。さらに **2k** は顕著なソルバトフルオロクロミズムを示し、溶媒極性の増加に伴い発光色がトルエン中の緑色から DMSO 中の橙色へと変化した。



参考文献

1) 本論文は、400 MHz NMR (JNM-ECS400 and JNM-ECZ400S), MALDI-TOF MS (autoflex speed), Crystal X-ray Diffraction (Rigaku VariMax with Saturn) を利用して発表した論文をレビューした。原著論文; Y. Akagi, H. Watanabe, T. Sakami, S. Furumatsu, S. Yamada, R. Maki, Y. Okuda, H. Akashi, K. Wakamatsu, Y. Kusano, A. Orita. *J. Org. Chem.* **2024**, *89*, 17122–17132.

Synthesis of (Z)-Eneidyne via Stereoinvertive Nucleophilic Substitution of (E)-Sulfonylethenes with Arylethyne, and Their Aggregation-Induced Optical Properties

Yuta Akagi, Hikaru Watanabe, Toshiaki Sakami, Sou Furumatsu, Shunsuke Yamada, Ryosuke Maki, Yasuhiro Okuda, Haruo Akashi,* Kan Wakamatsu,** Yoshihiro Kusano, and Akihiro Orita

*Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering,
*Institute of Frontier Science and Technology,
**Department of Chemistry, Faculty of Science,
Okayama University of Science,
1-1 Ridai-cho, Kita-ku, Okayama 700-0005, Japan*

Eneidyne constitutes an important class of π -conjugated molecules that have attracted long-standing interest because of both biological activity and materials functionality. Structurally, eneidyne can undergo Bergman cyclization to generate highly reactive diradical intermediates capable of DNA cleavage, a property connected to antitumor activity. Beyond medicinal chemistry, thermally induced cyclization reactions of eneidyne have also been exploited for constructing extended polyacene frameworks and other π -conjugated systems useful in organic electronic materials.

In parallel with biological relevance, recent research has revealed that appropriately substituted eneidyne can exhibit interesting photophysical behavior such as aggregation-induced emission (AIE), solvatochromism, and dual emission. However, despite numerous synthetic approaches—including cross-coupling reactions, elimination–addition processes, and oxidative alkyne trimerizations—efficient and stereoselective methods for preparing trisubstituted (Z)-eneidyne frameworks remain limited. Developing modular and reliable synthetic strategies therefore remains an important challenge.

The present study addresses this need by introducing a three-component synthetic protocol that constructs (Z)-eneidyne derivatives from three terminal alkynes through sequential transformations. In addition to synthetic development, the authors investigate the optical properties of the resulting π -conjugated systems, focusing on aggregation-induced luminescence and environment-responsive emission behavior.

Keywords: eneidyne; sulfones; photoluminescence.

黒色の備前焼の微構造

城間 藍・牧 涼介・草野 圭弘*

岡山理科大学工学部応用化学科

1. 緒言

備前焼は釉薬を施さず、絵付けも行わない「無釉焼き締め陶」と称されるやきものであるが、登り窯で焼成した後の作品の表面には様々な色彩が現れる。シンプルな美しさから、千利休は好んで備前焼を茶道具に用いたといわれている。

備前焼で用いられる粘土は、備前市内またはその周辺で採掘された田土(備前粘土)で、鉄分を Fe_2O_3 換算で約3 wt%含んでいる。この粘土と燃料として用いられる薪や作品の間に入れられる稲わらの成分が反応して様々な色彩が現れ、これら全てに鉄が関与している。図1は、焼成後の登り窯の内部である(倉敷芸術科学大学¹⁾)。作品の上部の黄褐色部は胡麻と称され、備前粘土と燃料の薪の灰が反応して形成する。下部の茶褐色は、薪から供給されるカリウムと備前粘土の反応によるイプシロン酸化鉄($\epsilon\text{-Fe}_2\text{O}_3$)や鉄置換スピネル[$\text{Mg}(\text{Al},\text{Fe})_2\text{O}_4$]の生成に起因する²⁾。一方、図1の下部の作品に見られる黒色は、火元に近い作品に現れやすいことから、薪の燃焼により生成する炭素が作品の表面に付着することで現れると考えられてきたが、形成メカニズムや微構造の詳細は不明である。本研究では、登り窯で焼成した備前焼に現れる黒色の微構造について検討した。



図1 焼成後の登り窯の内部¹⁾。

2. 実験方法

備前焼作家から提供された黒色の備前焼について、イオンスライサー[日本電子(株)製IB-09060CIS]を用いて薄片化し、透過走査電子顕微鏡[日本電子(株)製、JEM-2800]を用いて微構造観察を行った。

3. 結果および考察

図2に、黒色の備前焼の表面付近の微構造観察結果を示す。試料表面には、 $\sim 10 \mu\text{m}$ の厚さの結晶相が生成し

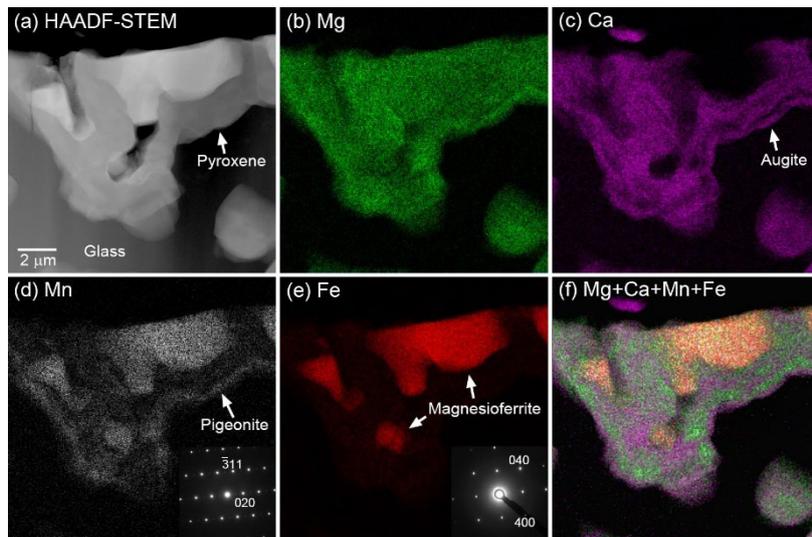


図2 黒色の備前焼の表面付近の(a)HAADF-STEM像および(b-f)EDSマップ像。

ていた。エネルギー分散型X線分光分析(EDS)および電子回折(ED)の結果、表面付近の結晶相は炭素ではなく、Si、Ca、MgおよびFeを多く含む化合物であった。図2aのHAADF-STEM像において明るく見え、Mg、MnおよびFeを多く含む粒子は、ED(図2eの挿入図)の結果から、スピネル構造化合物の一つであり、FeのサイトにMnが置換した磁苦土鉄鉱[Mg(Fe,Mn)₂O₄] (以後スピネル)であることが分かった。スピネルの周囲の粒子は、Mgの他にCaおよびSi(図なし)を含んでおり、EDの結果(図2d挿入図)から普通輝石[(Ca,Mg,Fe)₂Si₂O₆]であることが分かった。HAADF-STEM像において、普通輝石は単一相に見えるが、EDS分析の結果、CaとMnの分布が不均一であった。Mnを多く含むCaが少ない領域を含むEDパターンには(010)の反射が見られることから、Mnを多く含む領域は普通輝石と同じ単斜輝石の一つであるビジョン輝石[(Mg,Fe,Ca)₂Si₂O₆]であると判断した。

図2の普通輝石は、スピネルの周囲に生成していることから、両相に結晶学的な方位関係が存在すると考えられた。そこで、両相を含む領域のEDについて詳細に検討した。

図3に、得られたEDパターン(a,b)およびシミュレーションパターン(c,d)を示す。シミュレーションパターンの赤色はスピネル、青色は普通輝石の回折点を示している。両相には、 $a_p // \langle 111 \rangle_s$ 、 $b_p // \langle 110 \rangle_s$ 、 $c_p // \langle 112 \rangle_s$ (p:普通輝石、s:スピネル)の関係があることを見出した。普通輝石の[00 $\bar{1}$]、スピネルの[1 $\bar{1}$ 2]からみた両相の酸素のパッキングが類似していることから、両相に結晶学的な方位関係が存在すると考えられる。

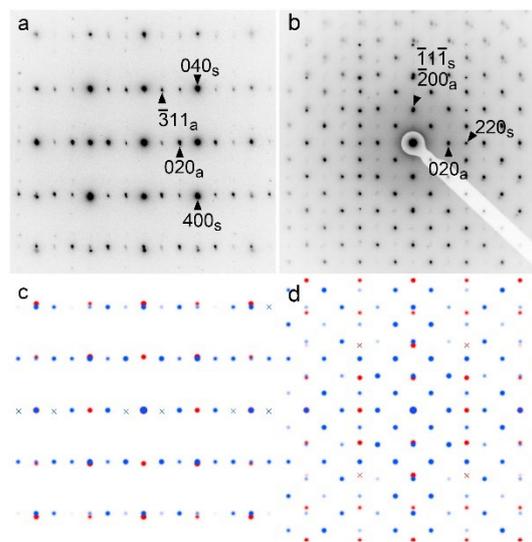


図3 スピネルおよび普通輝石を含む領域から得られたEDパターン(a,b)およびシミュレーションパターン(c,d)。

参考文献

- 1) 牧 涼介, 彭 沢亮, 福原 実, 草野 圭弘, 粉体および粉末冶金, **69**, 409-414, 2022.
- 2) Y. Kusano, H. Nakata, Z. Peng, R. Maki, T. Ogawa, M. Fukuhara, ACS Appl. Mater. Interfaces, **13**, 38491-38498, 2021.

Microstructure of Black-Colored Bizen Stoneware

Ai Shiroma, Ryosuke Maki and Yoshihiro Kusano*

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Okayama University of Science, 1-1 Ridai-cho, Kita-ku, Okayama 700-0005, Japan

Black color can appear on the surfaces of Bizen stoneware after firing in a firewood kiln. The black color was found to be caused by the generation of augite $[(\text{Ca},\text{Mg},\text{Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6]$ and magnesioferrite $[\text{Mg}(\text{Fe},\text{Mn})_2\text{O}_4]$. These oxides were formed by reactions between the Bizen clay and the firewood ash used as fuel. Augite and pigeonite formed around the spinel particles. An epitaxial relationship was found to be identified between augite and magnesioferrite, this being $a_p//\langle 111 \rangle_s$, $b_p//\langle 110 \rangle_s$ and $c_p//\langle 112 \rangle_s$, where the subscripts a and s indicate augite and magnesioferrite (spinel), respectively.

Keywords: Black; Bizen; microstructure; epitaxial relation.

UDP-配糖体化酵素 UGT76F2 のオーキシン生合成調節機構に関する研究

原田 実緒、窪津 智彬、丸山 海成*、Yunde Zhao**、笠原 博幸*、林 謙一郎***

岡山理科大学理学研究科生物化学専攻

*東京農工大学大学院・農学府農学専攻

**カルフォルニア大学サンディエゴ校 生物科学部

***岡山理科大学生命科学部生物科学科

要旨

細胞内オーキシン(インドール-3-酢酸, IAA)量は、その生合成と不活性化によって協調的に制御されている。IAAは、インドール-3-ピルビン酸(IPA)経路において、TAA1とYUCCAの2種類の酵素による連続的な反応で合成される。TAA1はトリプトファンをIPAに変換し、YUCCAはIPAを酸化的脱炭酸してIAAを生成する。シロイヌナズナのUDP-グリコシルトランスフェラーゼ UGT76F2(At3g55710)は、IPAのグルコシル化を触媒し、結果的にIAAレベルを調節すると以前に報告されている。本研究では、UGT76F2とその近縁ホモログであるUGT76F1(At3g55700)のIAA恒常性における生理的役割を詳細に解析した。我々は、CRISPR/Cas9遺伝子編集技術を用いて、*ugt76f1 ugt76f2* 二重欠損変異体および*ugt76f2*単独欠損変異体をそれぞれ複数系統作出し表現型を解析した。

緒言

植物ホルモンであるIAAはトリプトファン(Trp)から合成される。まず TRYPTOPHAN AMINOTRANSFERASE OF ARABIDOPSIS 1(TAA1)がTrpをインドール-3-ピルビン酸(IPA)に変換し、続いて YUCCA(YUC)が酸化的脱炭酸を触媒してIAAを生成する(Mashiguchi et al. 2011; Won et al. 2011; Zhao 2018)。TAA1とその近縁遺伝子TAR1/TAR2が同定されており、シロイヌナズナのゲノムには11種類のYUCフラビンモノオキシゲナーゼが存在する(Zhao 2018)。遺伝学的研究により、YUCはIPA経路の律速酵素として機能し、細胞内IAA合成を通じて多様な発生プロセスを制御することが明らかにされている(Kasahara 2016)。IAAの不活性化は主に、GH3(GRETCHEN HAGEN 3)オーキシン-アミド合成酵素によるアミノ酸抱合によって進行する。GH3はIAAをアミノ酸抱合体に変換し、代表的にはIAA-L-アスパラギン酸(IAA-Asp)やIAA-L-グルタミン酸(IAA-Glu)を生成する。さらに、DIOXYGENASE FOR AUXIN OXIDATION(DAO)はIAA-アミノ酸を酸化し、oxIAA-アミノ酸抱合体を形成する(Hayashi 2021; Müller et al. 2021)。その他にも、IAA CARBOXYL METHYLTRANSFERASE 1(IAMT1)やUDP-グリコシルトランスフェラーゼ UGT84B1もIAA恒常性に関与する(Aoi et al. 2020; Takubo et al. 2020)。IAMT1やUGT84B1を過剰発現させると、シロイヌナズナで顕著なIAA欠乏型の表現型を示すが、一方でCRISPR/Cas9により得られた*iamt1*および*ugt84b1*欠損変異体は明確な発生異常を示さなかった(Aoi 2020; Takubo 2020; Hayashi 2021)。UDP-グリコシルトランスフェラーゼ(UGTs)は、UDP活性化単糖を用いて多様な化合物を糖抱合する酵素群である。シロイヌナズナでは115種類のUGTが同定され、19のファミリー(UGT71-UGT91)と6つのサブファミリー(A-F)に分類されている(Yu et al. 2017)。これまでの研究で、UGT84B1、UGT84B2、UGT75B1、UGT75B2、UGT74D1がIAAを基質としてIAA-グルコシドを生成することが示されている。

近年の研究では、UGT76F2(At3g55710)がIPAをグルコシル化し、IAA量を調節する可能性が

示された (Chen et al. 2020a, b)。 *UGT76F2* 欠損株では下胚軸が長くなり、典型的な IAA 過剰型表現型を示すとされた。逆に *UGT76F2* 過剰発現株では下胚軸が短縮し、IAA 欠乏型と一致する表現型を示した。このことから、*UGT76F2* は IPA のグルコシル化を介して IAA 恒常性を制御し、下胚軸伸長を調節していると提唱された (Chen 2020b)。

しかしながら、IPA は TAA1 による過剰生成が抑制される仕組みを持ち、実際には IPA が細胞内で過剰に蓄積することはないと報告されている (Sato 2022)。また、*UGT76F1* は *UGT76F2* の近縁ホモログ (78% の相同性) であり、近年、特定の脂肪族カルボン酸 (C-7 necic acid 様化合物) のグルコシル化に関与することが示された (Chen et al. 2023)。これらの背景を踏まえ、本研究では *UGT76F2* が IAA 合成経路において本当に機能的役割を担っているのかを再検証することを目的とした。

結果

UGT76F1 (At3g55700) および *UGT76F2* (At3g55710) は *UGT76F* グループの近縁ホモログであり、両遺伝子は第3染色体上に連続して存在する (図1b)。我々は、CRISPR/Cas9 を用いたゲノム編集により、*ugt76f2* (At3g55710) 単独の欠失変異体および *ugt76f1 ugt76f2* 二重欠失変異体を作出した (図1b)。この際、*UGT76F1* および *UGT76F2* それぞれの遺伝子を標的とする2つの gRNA を設計した。*UGT76F1* の標的部位には PAM モチーフ近傍に BstXI 制限酵素認識部位が存在し、*UGT76F2* の標的部位には BamHI 認識部位が存在する (図1b)。BamHI 制限酵素を利用することで、*UGT76F2* 標的部位における *ugt76f2* 単独変異体のスクリーニングが可能である。T1 世代植物はハイグロマイシン耐性に基づいて選抜した。Cas9 非保持の T2 世代植物は、mCherry 蛍光タンパク質の発現により選抜した。その結果、PCR に基づくジェノタイピングにより、約 2.7 kb の大規模欠失を有する2系統の T3 世代ホモ接合性 *ugt76f1 ugt76f2* 二重欠失変異体を得た (図1b)。さらに、*UGT76F2* 遺伝子の第1エクソン内に存在する BamHI 部位を欠失した *ugt76f2* 単独欠失変異体を4系統得た (図1b)。このうち、*ugt76f2-22* および *ugt76f2-44* の2系統を形態解析に用いた。

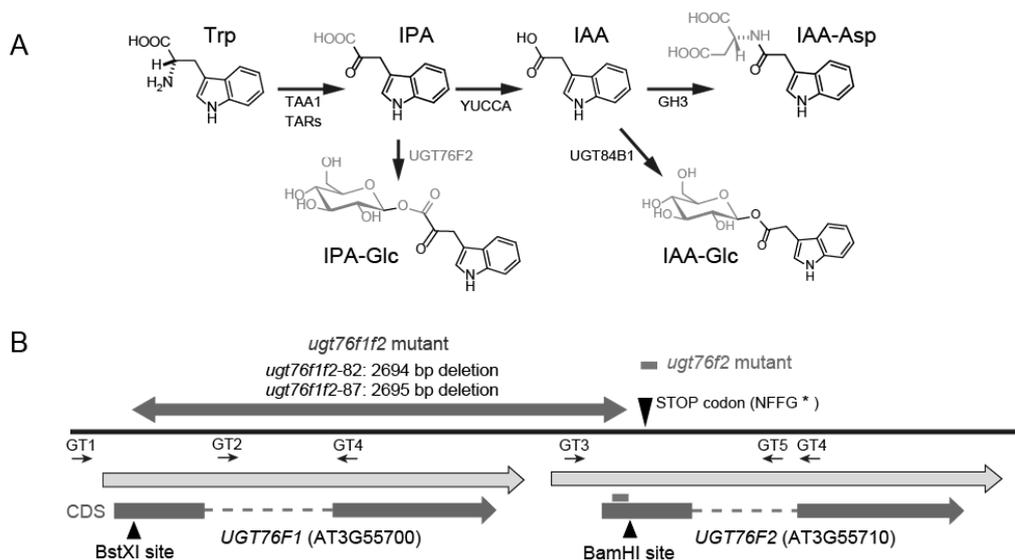


図 1. IAA の代謝経路と *UGT76F1* (At3g55700) および *UGT76F2* (At3g55710) 遺伝子の模式図。

(a) シロイヌナズナにおける IAA の代謝経路。IAA はトリプトファン (Trp) から生合成され、IAA-アスパラギン酸 (IAA-Asp) や IAA-グルコシド (IAA-Glc) として不活性化される。UGT76F2 はインドール-3-ピルビン酸 (IPA) を IPA-グルコシド (IPA-Glc) に変換する。(b) *UGT76F1* および *UGT76F2* 遺伝子は CRISPR/Cas9 ベクター pHEE401 mCherry を用いて変異導入した。両遺伝子間の 2.7 kb の DNA 断片を欠失させ、*ugt76f1f2* 二重欠損変異体

(*ugt76f1f2-82, -87*)および *ugt76f2* 単独欠損変異体(*ugt76f2-22, -44, -41, -48*)を作出した。さらに、*ugt76f2* 変異体の *UGT76F2* コーディング領域には 4 つの新規ストップコドンが出現した。CRISPR/Cas9 遺伝子編集技術による *ugt76f1f2* 二重変異体の作出した。さらに、*ugt76f2* 変異体の *UGT76F2* コーディング領域には 4 つの新規ストップコドンが出現した。

UGT76F2は子葉軸伸長を制御しない

子葉軸の伸長は内生オーキシシン濃度に強く依存している(Gray et al., 1998; Won, 2011)。IAAはシロイヌナズナの子葉軸の伸長を促進し、IAAが欠乏すると子葉軸伸長は抑制される。また、光や温度はIAAの生合成を調節することにより、子葉軸伸長に協調的な影響を与える(Cheng, Dai, and Zhao, 2006)。UGT76F1およびUGT76F2がIAAレベルの調節に果たす生理学的役割を調べるため、*ugt76f1f2* 二重変異体および *UGT76F2* 過剰発現体 (2つの独立した *GFP-UGT76F2 ox C* および *GFP-UGT76F2 ox F* 系統) について、白色光、赤色光、および暗条件下での子葉軸伸長を調べた(図2a-c)。先行研究では、*ugt76f2* 変異体は子葉軸が長く、*UGT76F2* 過剰発現体は短い子葉軸を示すと報告されている(Chen, 2020b)。しかし、本実験では、*ugt76f1f2* 変異体および *GFP-UGT76F2* 過剰発現体は、野生型(WT)と同様の子葉軸伸長を示した(図2a-c)。

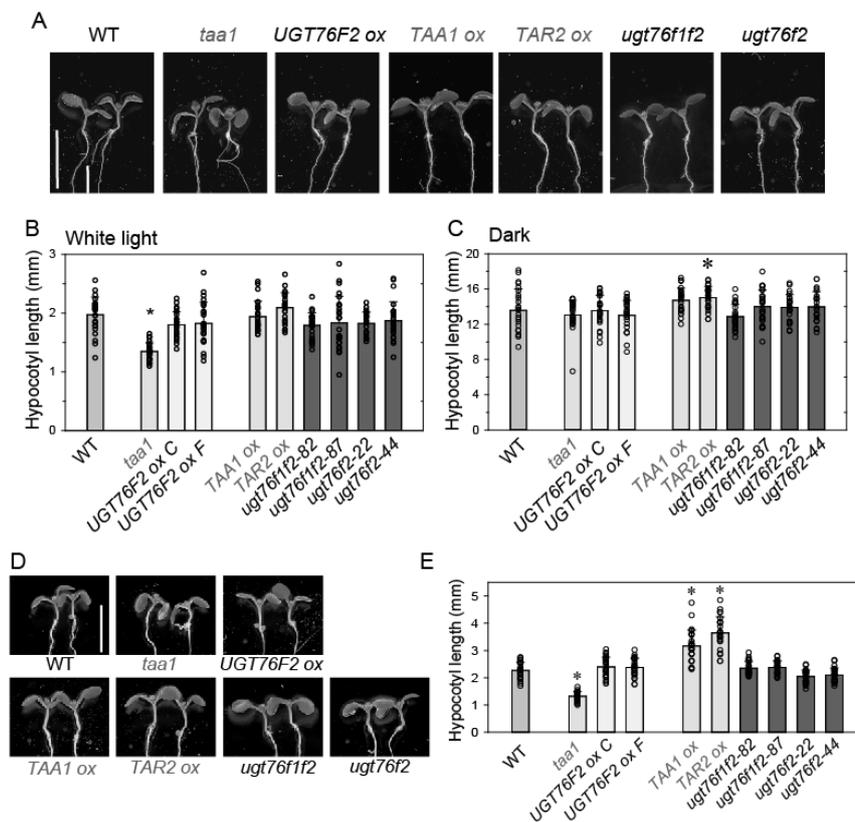


図2. シロイヌナズナ *ugt76f1f2* および *taa1/tar* 変異体の下胚軸表現型

(a-e) 変異体実生を 23 ° C で 5 日間、白色光または暗黒下で培養した。解析には次の系統を用いた: 野生型 (WT)、*taa1* 欠損変異体 (*taa1 sav3-2*)、*GFP-UGT76F2* 過剰発現体 (*UGT76F2 ox*)、*GFP-TAA1* 過剰発現体 (*TAA1 ox*)、*GFP-TAR2* 過剰発現体 (*TAR2 ox*)、*ugt76f1ugt76f2* 二重変異体 (*ugt76f1f2*)、*ugt76f2* 変異体 (*ugt76f2*)。スケールバー = 5 mm。(b, c) 23 ° C における *ugt76f2* および *taa1/tar* 変異体の下胚軸長。(d, e) 28 ° C における *ugt76f1f2* および *taa1/tar* 変異体の下胚軸長。実生は 23 ° C 白色光下で 4 日間培養後、28 ° C でさらに 2 日間培養した。(b-e) スケールバー = 5 mm。下胚軸長(mm)は平均値 ± SD (n = 25) で示す。開いた円は個々の測定値を示す。アスタリスクは WT と変異体間で有意差があることを示す (P < 0.05, Dunnett 検定)。

*TAA1/SAV3*および*TAR2*はIPAを生成するアミノ基転移酵素をコードしており、*35S::GFP-TAA1*および*35S::GFP-TAR2*の過剰発現体はWTと同様の子葉軸伸長を示した(図2a-c)。一方、*taa1/sav3-2*欠失変異体は白色光条件下で短い子葉軸を示した。高温条件はIAA濃度を上昇させることで子葉軸伸長を促進する(Gray et al., 1998)。28° Cの高温下では、予想通り*taa1/sav3-2*はWTより短い子葉軸を示したが、*TAA1*および*TAR2*過剰発現体はWTよりも長い子葉軸を示した(図2d, e)。しかし、*ugt76f1f2*変異体および*UGT76F2*過剰発現体はWTと同様の子葉軸伸長を示した(図2d, e)。これらの結果は、*UGT76F1*および*UGT76F2*がIAAレベルの調節において重要な役割を果たす可能性が低いことを示唆している。

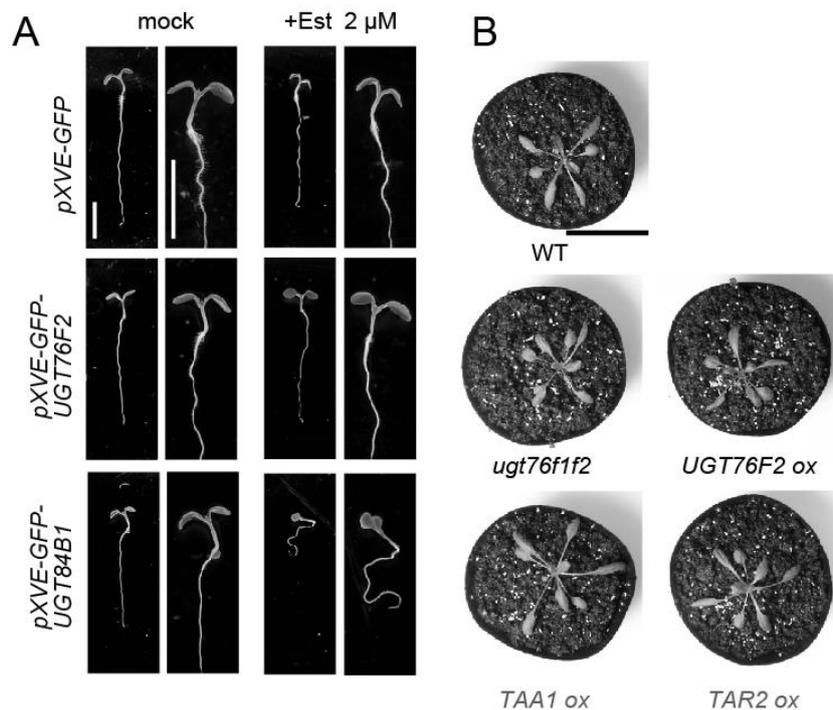


図3. シロイヌナズナ *ugt76f1* および *ugt76f2* 変異体の表現型解析

(a) *pXVE-GFP*, *pXVE-GFP-UGT76F2*, *pXVE-GFP-UGT84B1* 過剰発現体の実生表現型。実生は 2 μM β-エストラジオール(Est)の存在下または非存在下で 5 日間培養した。スケールバー = 5 mm。(b) 18 日齢の変異体植物のシュート表現型。*ugt76f1f2*, *UGT76F2 ox* (*35S::GFP-UGT76F2*)、*TAA1 ox*, *TAR2 ox* (*35S::GFP-TAA1*, *35S::GFP-TAR2*) 植物を土壌上で 18 日間栽培した。スケールバー = 50 mm。

*UGT76F2*が根の形態に与える影響を調べるため、我々はエストラジオール誘導型の *XVE::GFP-UGT76F2* および *XVE::GFP-UGT84B1* 過剰発現系統を作成した。IAA-グルコシルトランスフェラーゼである *UGT84B1* を過剰発現させると、IAA欠乏により根および芽の発生に著しい異常が生じた(図3a)。一方、*GFP-UGT76F2* を過剰発現させた植物では、根および芽に発生異常は認められず(図3a)、*UGT76F2* は内生IAA濃度に影響を与えないことが示された。

UGT76F2は内生IPAレベルに影響を与えない

YUC 酵素はIAA生合成経路における律速酵素として機能する。そのため、*YUC* 過剰発現体は高オーキシン表現型を示す一方で、*TAA1/TAR* 過剰発現体ではそのような表現型は認められない(図4) (Mashiguchi et al., 2011; Won, 2011)。*GFP-YUC3* を過剰発現させると内生IAA濃度が上昇し、エストラジオール誘導型 *XVE::GFP-YUC3* 植物で側根形成が促進された(図4)。一方、*GFP-TAA1* および *GFP-TAR2* の過剰発現では側根形成は誘導されなかった。さらに、*GFP-TAA1* および *GFP-YUC3* の

共過剰発現により、*35S::GFP-TAA1*および*XVE::GFP-YUC3*二重過剰発現体で側根形成が大幅に促進された(図4)。これは、*TAA1*過剰発現によって生じた過剰なIPAが、*YUC3*過剰発現体内で効率的にIAAに変換されることを示している。一方、*ugt76f1f2*変異および*UGT76F2*過剰発現は、*YUC3*過剰発現植物における側根形成に影響を与えなかった。これらの結果から、*UGT76F2*は内生IPAレベルに大きな影響を及ぼさないことが示唆された。

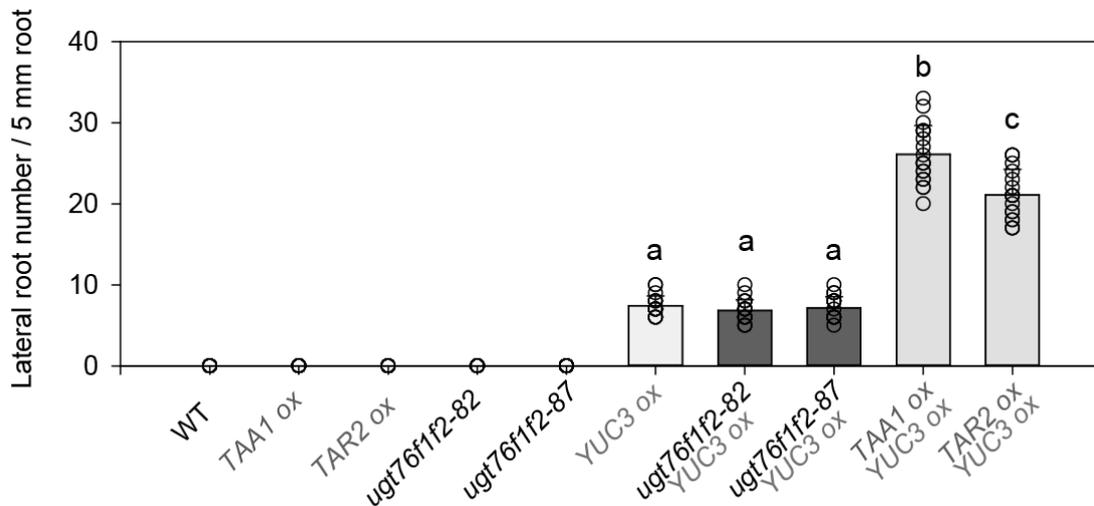


図4. *ugt76f1f2* 変異体における *YUC* の共過剰発現が側根形成に及ぼす影響

YUC および *TAA1/TAR* 過剰発現体の主根表現型。実生を 23 °C の GM プレートで 5 日間培養後、2 μM β-エストラジオールを含む液体 GM 培地でさらに 36 時間培養した。エストラジオール誘導型 *YUC3 ox* (*pXVE::GFP-YUC3*) 植物を *TAA1/TAR2 ox* 植物または *ugt76f1f2* 変異体と交配した。単独または二重変異体の側根数。側根数(5 mm 根あたり)は平均値 ± SD(n = 19)で示す。

UGT76F2は内生IAAレベルを調節しない

*ugt76f1f2*二重変異体および*GFP-UGT76F2*過剰発現体の内生IAAレベルをLC-MS/MSにより測定した。変異体および野生型(WT)植物は、縦置きGM培地上で7日間培養後にLC-MS/MSで内生IAAを定量した(図6)。*GFP-TAA1*および*GFP-TAR2*過剰発現体では、WT植物に比べて内生IAAレベルが有意に高かった。一方、*taa1/sav3-2*変異体ではWTよりもIAA量が低かった。対照的に、*UGT76F2*過剰発現および*ugt76f1f2*変異は、内生IAAレベルに影響を与えなかった。過剰な内生IAAは、IAA-アミノ酸結合GH3酵素によって容易に不活性化され、IAA-AspおよびIAA-Gluが生成される。IAA-AspおよびIAA-Gluは、*YUC*過剰発現体などのIAA過剰生産植物に蓄積される(Hayashi, 2021)。*ugt76f1f2*変異体および*35S::GFP-UGT76F1*植物における内生IAA-AspおよびIAA-Gluレベルは、WT植物と同程度であった(図6)。この結果は、*UGT76F2*がIPAのグリコシル化によってIAAレベルに影響を与えないことを示唆している。

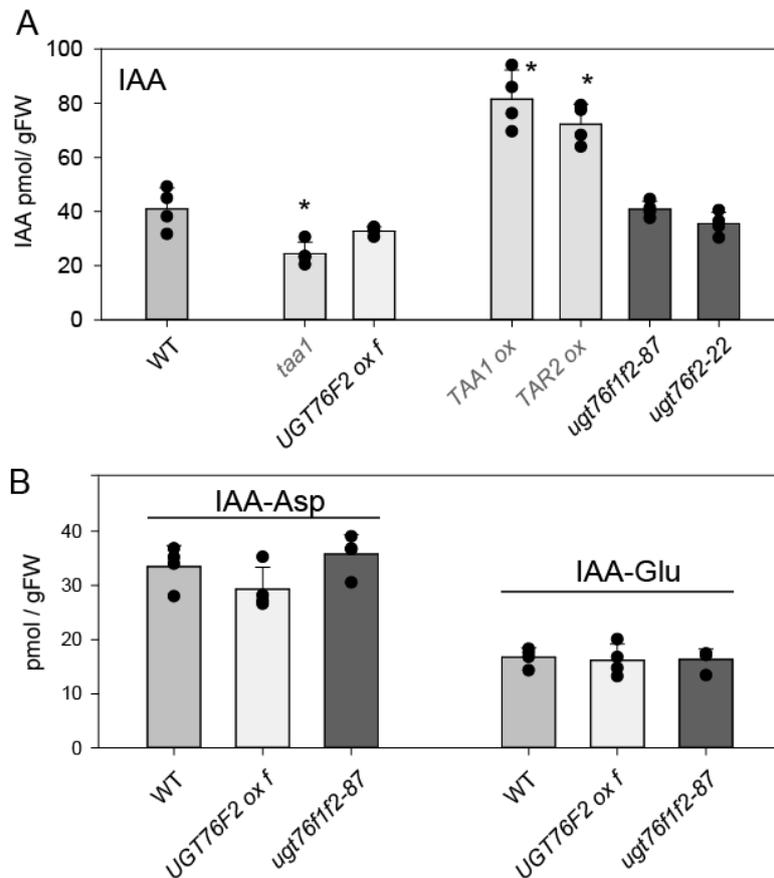


図5. *ugt76f2* および *taa1/tar* 変異体における IAA および IAA-アミノ酸抱合体の内生量

WT および変異体実生を GM プレート上で 7 日間垂直培養した。IAA および IAA-アミノ酸(IAA-Asp, IAA-Glu)の量を LC-MS/MS で測定した。値は平均値 \pm SD($n = 4$)で示す。ドットは個々の測定値を表す。アスタリスクは WT と変異体間で有意差があることを示す($P < 0.01$, Tukey の HSD 検定)

考察

本研究により、*UGT76F2*はシロイヌナズナにおいてIPAのグリコシル化を介してオーキシンの恒常性を制御しないことが明らかとなった。CRISPR/Cas9遺伝子編集技術によって作出された複数の独立した *ugt76f1f2*欠失変異体は、オーキシン依存の発生過程や生理学的応答においていかなる欠陥も示さなかったことを示した。さらに、*GFP-UGT76F2*過剰発現体もWT植物と同様に正常な形態を示した。LC-MS/MS分析では、内生IAAおよびIAA-アミノ酸抱合体(IAA-AspおよびIAA-Glu)のレベルは、*UGT76F1 F2*の破壊や*UGT76F2*の過剰発現によって変化しなかった。これらの結果から、*UGT76F2*はIPAのグリコシル化を触媒して内生IAAレベルを調節する酵素ではないことが示された。

IPAレベルは、IAA生合成経路における2つの酵素、TAA1/TARによる「供給(push)」とYUCによる「消費(pull)」によって維持されている(Gao, 2016; Sato, 2022)。実際、*TAA1/TAR*と*YUC3*の共過剰発現では、*YUC3*単独過剰発現体に比べて根における高オーキシン表現型がより顕著に現れた。また、*TAA1*または*TAR2*単独過剰発現体では高オーキシン表現型は観察されなかった。*TAA1*のトリプトファンアミノ基転移酵素活性は可逆的であり、余剰のIPyAをトリプトファンに変換して適切なIPAレベルを維持する(Gao, 2016; Sato, 2022)。一方、*ugt76f1f2*変異は*YUC3*過剰発現体における高オーキシン表

現型を増強しないことから、UGT76F2がIAA生合成経路におけるIPAレベルを低下させないことを支持した。UGT76F1 (At3g55700) はUGT76F2の近縁ホモログであり、78%の相同性を有する。UGT76F1酵素は最近、C7-ネシク酸の異性体(2-ヒドロキシ-2-(1-ヒドロキシエチルペンタン酸))のグリコシル化を触媒することが報告された(Chen, 2023)。このことから、UGT76F2はC7ネシク酸と構造的に類似した脂肪族カルボン酸を認識し、2次代謝に関与している可能性がある。本研究の結果とIAA生合成経路の調節モデルに関する先行知見を総合すると、UGT76F2の生理学的役割は慎重に再評価する必要が示された。

参考文献

- Aoi Y, Hira H, Hayakawa Y et al. UDP-glucosyltransferase UGT84B1 regulates the levels of indole-3-acetic acid and phenylacetic acid in Arabidopsis. *Biochem Biophys Res Commun.* 2020;**532**:244-50.
- Chen HY, Li X, Chapple C et al. UGT76F1 glycosylates an isomer of the C7-necic acid component of pyrrolizidine alkaloids in Arabidopsis thaliana. *Plant J.* 2023;**115**:97-107.
- Chen L, Huang XX, Li YJ et al. Glycosyltransferase UGT76F1 is involved in the temperature-mediated petiole elongation and the BR-mediated hypocotyl growth in Arabidopsis. *Plant Signal Behav.* 2020a;**15**:1777377.
- Chen L, Huang XX, Zhao SM et al. IPyA glucosylation mediates light and temperature signaling to regulate auxin-dependent hypocotyl elongation in Arabidopsis. *Proc Natl Acad Sci U S A.* 2020b;**117**:6910-17.
- Cheng Y, Dai X, Zhao Y. Auxin biosynthesis by the YUCCA flavin monooxygenases controls the formation of floral organs and vascular tissues in Arabidopsis. *Genes Dev.* 2006;**20**:1790-9.
- Gao X, Chen J, Dai X et al. An Effective Strategy for Reliably Isolating Heritable and Cas9-Free Arabidopsis Mutants Generated by CRISPR/Cas9-Mediated Genome Editing. *Plant Physiol.* 2016;**171**:1794-800.
- Gray WM, Ostin A, Sandberg G et al. High temperature promotes auxin-mediated hypocotyl elongation in Arabidopsis. *Proc Natl Acad Sci U S A.* 1998;**95**:7197-202.
- Hayashi KI, Arai K, Aoi Y et al. The main oxidative inactivation pathway of the plant hormone auxin. *Nat Commun.* 2021;**12**:6752.
- Mashiguchi K, Tanaka K, Sakai T et al. The main auxin biosynthesis pathway in Arabidopsis. *Proc Natl Acad Sci U S A.* 2011;**108**:18512-7.
- Muller K, Dobrev PI, Pencik A et al. DIOXYGENASE FOR AUXIN OXIDATION 1 catalyzes the oxidation of IAA amino acid conjugates. *Plant Physiol.* 2021;**187**:103-15.
- Sato A, Soeno K, Kikuchi R et al. Indole-3-pyruvic acid regulates TAA1 activity, which plays a key role in coordinating the two steps of auxin biosynthesis. *Proc Natl Acad Sci U S A.* 2022;**119**:e2203633119.
- Takubo E, Kobayashi M, Hirai S et al. Role of Arabidopsis INDOLE-3-ACETIC ACID CARBOXYL METHYLTRANSFERASE 1 in auxin metabolism. *Biochem Biophys Res Commun.* 2020;**527**:1033-38.
- Zhao Y. Essential Roles of Local Auxin Biosynthesis in Plant Development and in Adaptation to Environmental Changes. *Annu Rev Plant Biol.* 2018;**69**:417-35.

2級アミンを用いたハロゲンフリーな難燃性リグノセルロース ナノファイバーの作製

越智 颯・大坂 昇

岡山理科大学理学部化学科

1. 緒言

近年、SDGsやカーボンニュートラルの観点から、植物から得られるセルロースナノファイバー (Cellulose nanofiber, CNF) が注目を集めている。CNFは様々な優れた特徴を有するが、中でもセルロース分子間で多数の水素結合を形成するため高強度であり、また、軽量であることから高分子の補強繊維として期待されている。しかし、易燃性であるため安全面が要求される分野での実用化は困難である。難燃性を付与するには、吸熱分解による熱伝達の抑制や熱分解により発生した可燃性ガスのトラップ、熱源や酸素を遮断するための炭化層の形成など、難燃元素による燃焼サイクルの停止が必要である。一般的に、BrやPなどの難燃元素を含む難燃剤が添加されるが、可塑化による力学物性の低下、ブリードアウトなど様々な問題が生じる。一方、CNF表面にヘミセルロースやリグニンが被覆したリグノセルロースナノファイバー (LCNF) は、CNF由来の優れた特徴に加え、製造工程の少なさゆえに低コストである。本研究における先行研究では合成した臭素系難燃剤 (FR) をリグニンに化学修飾することで高い難燃性を示すLCNFの作製に成功した¹⁾。一方、FRは燃焼時にダイオキシン等を発生することが報告されている。我々はMannich反応により melamine を LCNF に化学修飾し (MLCNF)、加熱した水溶液中でポリリン酸と混合することでハロゲンフリーな難燃性LCNFの作製を試みた (MPPLCNF)。しかし、melamine樹脂が異なるLCNFを架橋してLCNFが凝集し高い難燃性と補強効果を実現することは困難であった²⁾。そこで本研究では2級アミンである3,5-diamino-1,2,4-triazole (DAT) をLCNFに化学修飾し、その後polyphosphoric acid (PPA) を結合させてハロゲンフリーで高い難燃性を示すLCNFの作製を試みた。

2. 実験

300mLセパラブルフラスコにLCNF20g (乾燥重量1.0 g)、3,5-diamino-1,2,4-triazole (5 mmol/g~30mmol/g)、H₂O200 mLを超音波で10分間分散した。続いて、0.1M酢酸 (和光) を用いてpH5にしたのち、formaldehyde水溶液 (3,5-diamino-1,2,4-triazole : formaldehyde=1:2、モル比) をゆっくり滴下し、室温で5時間攪拌した。そして、0.5M NaOH (和光) を用いてpH9にし、Mannich反応によりDLCNFを作製した。DLCNFは90 °Cの熱水で未反応の3,5-diamino-1,2,4-triazoleとformaldehydeを洗浄し精製した。精製したDLCNF20 g (乾燥重量1.0 g)、H₂O100mLを室温で1時間攪拌したのち、PPA (Sigma Aldrich) 1.0 gをゆっくり滴下し、室温で1時間、90 °Cでさらに1時間攪拌した。蒸留水を用いて未反応のPPAを洗浄し、DPPLCNFを作製した。



Scheme 1. DLCNFおよびDPPLCNFの反応機構

上記の化学修飾の評価としてFT-IR/ATR (FT/IR 4700、JASCO、積算回数64、分解能2.0 cm⁻¹)、CHN元素分析 (JM-11、ジェイ・サイエンス・ラボ)、P元素分析 (UV-1700、島津製作所) を行った。また物性評価とし

て、総合機器センターのFE-SEM (SU 8000、日立)、有効酸素指数, LOI (ON-1、スガ試験機)、TG-DTA (DTG 60、島津製作所、昇温速度 10 °C/min、Air 200 cc/min) を用いて物性評価を行った。元素分析、TG-DTA、FE-SEMはtert-butyl alcoholで置換したのち凍結乾燥したサンプルを用いた。また、LOIでは溶媒キャスト法により作成したプレート (100 × 15 × 15 mm) を用いた。

3. 結果と考察

Fig. 1に化学修飾したFTIR/ATRの結果を示す。LCNFと比較してDLCNFはアミンの存在を示す複数の吸収ピークが出現した。このことからDATがLCNFに結合したことが示唆される。また、DPPLCNFでは1233 cm⁻¹ (P=O stretching vibration)、913 cm⁻¹ (P-OH stretching vibration) および490 cm⁻¹ (P-O-P bending vibration) のピークが強く現れた。このことからDATとPPAが多く結合し、DPPLCNFが作成されていることが示唆された。

Fig. 2にDLCNFの収量変化を示す。収量の計算には以下の計算式を用いた。DATを化学修飾させると5 g/g~25 g/gでは、濃度と収量は比例の関係となった。しかし、2 g/g~30 g/gでは、収量はほぼ同じ値となった。原因として、30 g/gで反応させた際、LCNFとDATが完全に分散できず、凝集したのではないかと考えられる。一方、先行研究におけるmelamineを用いた際の収量は1.5 g/gほどであり、本研究では高い収量を実現することができた。

元素分析を行なって、LCNFの化学修飾を確認した。結果をTable 1に示す。DLCNFはMLCNFと同様にNが含有し、DPPLCNFはMPPLCNFと同様にN、Pが含有していた。よって、化学修飾により難燃元素であるN、Pが導入されたDPPLCNFを作製できたことが明らかになった。元素分析の結果から、DLCNFはMLCNFと比較してNの修飾率は16.9倍となった。DPPLCNFはMPPLCNFと比較してNの修飾率は9.6倍、Pの修飾率は12.8倍となり、格段に高い修飾率となった。したがって、DATを化学修飾させた方が難燃性は向上した。

次に、FE-SEMを用いて、凝集体の有無やPPAによる分解等を調べた。結果をFig. 3に示す。DLCNF 作製で、DATを架橋点としたLCNFの凝集が懸念点であったが、繊維幅に大きな変化はなかった。また、DPPLCNFの作製段階で、MPPLCNFと同様に強酸であるPPAによるリグニンの分解が見られず、繊維形態に大きな変化はなかった。DPPLCNF上では凝集体と思われる一部の構造が確認された。

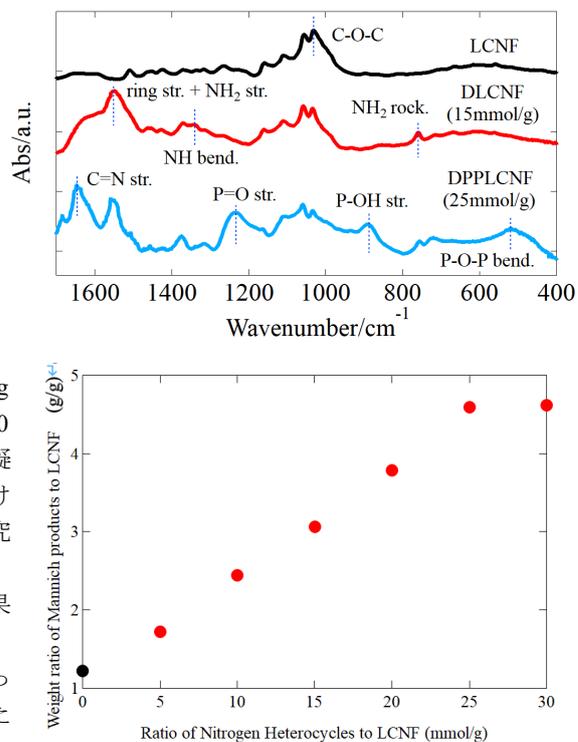


Fig. 2. Yield results of DLCNF.

	C	H	N	P
LCNF	48.3	6.38	-	-
DLCNF (15mmol/g)	38.2	5.70	32.3	-
DPPLCNF (15mmol/g)	32.8	5.30	21.8	6.31

Table 1. Results of chemical analyses of LCNFs.

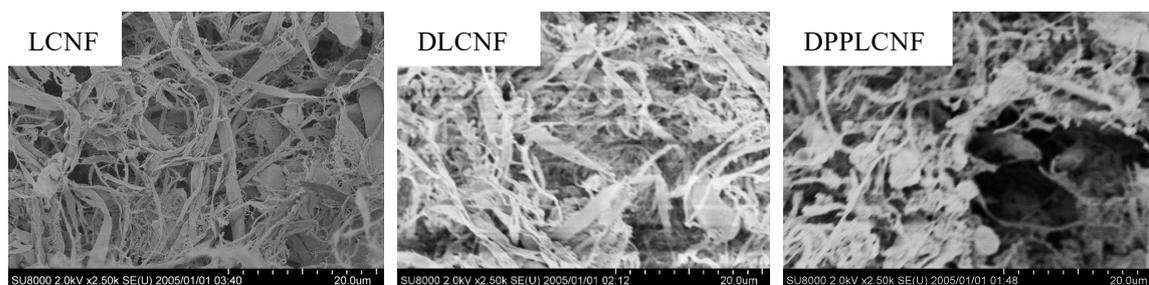


Fig. 3. FE-SEM images of LCNFs.

熱分解挙動をTG測定を用いて評価した。結果をFig. 4に示す。DLCNFの分解挙動はLCNFとほぼ同じであったが、350°Cでの残渣を比較すると56%から68%に増加した。これはNの吸熱分解により、DLCNFの分解が抑制されていることを示唆している。また、DPPLCNFでは約250°Cから300°Cにかけての重量減少がLCNF、DLCNFよりも急になった。これはPPAの脱水縮合により炭化層が形成していることを示唆している。それにより、300°Cから600°Cの重量減少が炭化層により緩やかになったと考えられる。

最後に燃焼試験を行なった。燃焼試験を行ったところ (Fig. 5)、DPPLCNFは着火後、一瞬で消火した。DLCNFではDPPLCNFとほぼ同じ時間で消火した。しかし、DLCNFはやや燃焼し、自己消火に1秒かかったことから、DPPLCNFはDLCNFやMPPLCNFよりも難燃性が高いことが示唆された。

そこで、DPPLCNF (25 mmol/g) で黒く焦げた部分をFT-IR/ATRで観察すると (Fig. 6)、1233 cm^{-1} (P=O stretching vibration)、913 cm^{-1} (P-OH stretching vibration) および490 cm^{-1} (P-O-P bending vibration) のピークが強く現れた。結果、PPAによる炭化層を形成していることを示唆している。

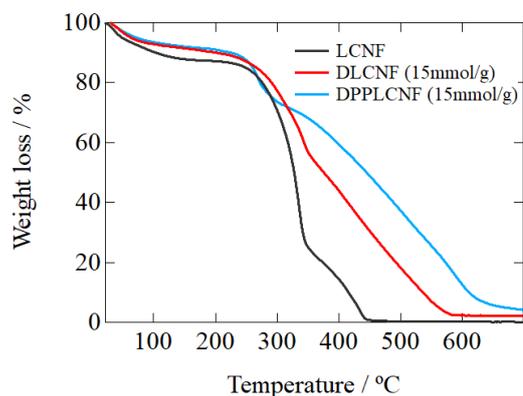
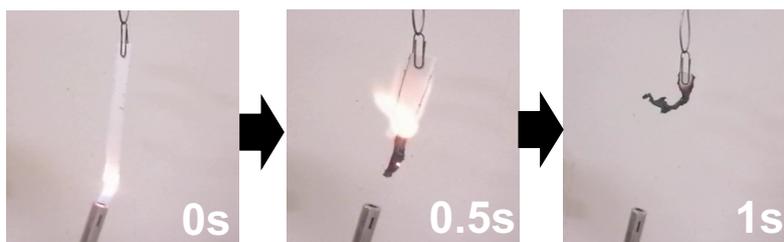


Fig. 4. TG curves of LCNFs.

DLCNF (15mmol/g)



DPPLCNF (25mmol/g)

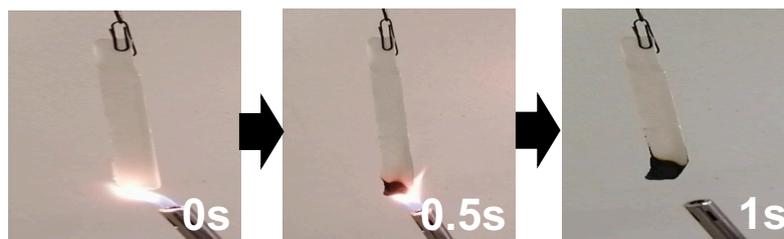


Fig. 5. Results of combustion

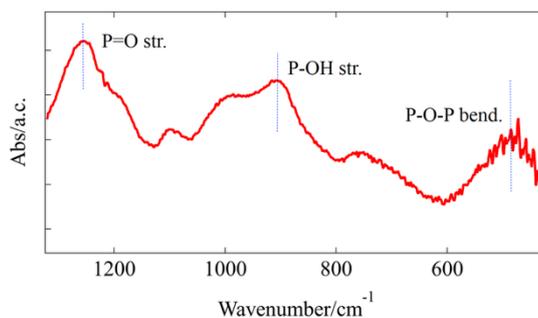


Fig. 6. FTIR-ATR spectrum of the combustion residue of DPPLCNF.

4. まとめ

2級アミンを含む3,5-diamino-1,2,4-triazoleを化学修飾したDLCNFを作製し、さらにPPAを加えDPPLCNFを作製した。DPPLCNFはMPPLCNFよりもNとPの修飾量が格段に高く、P由来のピークが強く現れ、自己消火時間が短くなった。また、繊維形態では、DPPLCNFの作製段階で、MPPLCNFと同様に強酸であるPPAによるリグニンの分解が見られず、繊維形態に大きな変化はなかった。繊維長は減少し、分散している。以上のことから、melamineよりDATを化学修飾させた方が難燃性の向上を示唆した。

参考文献

- 1) F. Ono, et. al., *RSC Advances*, 12, 3300-3308 (2022).
- 2) 留目大輔・大坂昇：岡山理科大学センターだより (2023).

アミノ(ホスフィニル)アレーンの光環化を經由した パイ拡張カルバゾールの合成

奥田 靖浩^{1)*}・佐藤 拓磨²⁾・武部 蒼³⁾・森 まつり³⁾・石塚 彩水³⁾・折田 明浩^{1)*}

1)岡山理科大学工学部応用化学科

2)岡山理科大学大学院工学研究科応用化学専攻

3)岡山理科大学工学部バイオ・応用化学科

1. 緒言

有機窒素化合物は、医薬品や工業材料において塩基性や電子供与性、水素結合形成、正孔輸送特性などの分子機能の発現に欠かせない。このため窒素官能基の多様な導入および変換法が開発され、社会的ニーズに応える機能性分子が供給されてきた。一方、イナミン(yn + amine)は単純な構造から多岐にわたる工業利用が期待されるものの未だに用いられていない(図 1a)。これはイナミンの高い求核性に起因しており、大気中で容易に加水分解されてアミドへ不可逆的に変換されることから取り扱い困難であった。我々は、電子求引性のホスフィニル基(Ph₂P(O))を有するイナミン **1a** が大気中でも安定であることを見出し、**1a** のグラムスケール合成法の開発および脱ホスフィニル型の銅触媒アジド-アルキン環化付加でアミノトリアゾールに変換した(図 1b)。¹⁾ これまでイナミンを用いた有機合成化学は大きく立ち遅れていたが、筆者らは **1a** を鍵中間体として活用した多環芳香族アミンの合成研究を行ったので、以下紹介する。

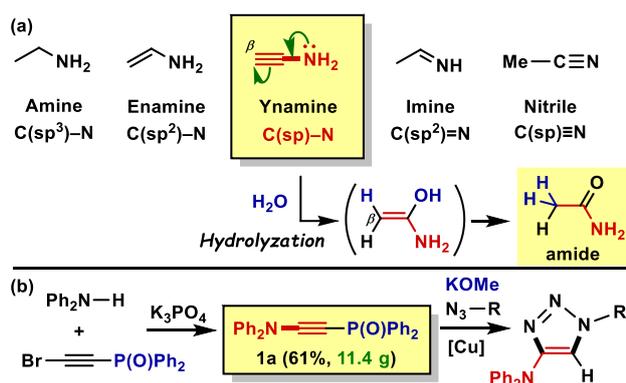


図 1: (a) 有機窒素化合物の構造的分類とイナミンの分解, (b) ホスフィニルイナミンの合成および続く銅触媒アジド-アルキン環化付加

2. 結果と考察

2-1 イナミンの直截[4+2]環化反応

まず、ホスフィニルイナミン **1a** を用いた芳香環形

成反応で多環芳香族アミンを合成する研究に取り組んだ。**1a** に 2-ヨードビフェニル (**2**) を加え、パラジウム触媒とホスフィン配位子および炭酸水素カリウムを添加して DMF 中、100 °C で 20 時間攪拌したところ、アミノ(ホスフィニル)フェナントレン **3a** を 73% の収率で得た(図 2)。なお種々の単離精製法を試みたものの、本生成物は溶媒を取り込む性質を有していたことから混合物として得られた。以前、Larock らが内部アルキンとヨードビフェニルの環化反応を報告したが、位置異性体が副生することが課題であった。²⁾ 一方、イナミンではアミノ基が電子ドナー、ホスフィニル基が電子アクセプターとなるプッシュプル型の電子特性を有するため熱力学的に安定な中間体 **A** を形成し、位置選択的に進行することを見出した。同様の反応から、1-(2-ヨードフェニル)ナフトレン (**2b**) を用いることで **3b** が 71% で得られ、*p*-トリル基を有するイナミンから **3c** を 61%、メトキシ基やトリフルオロメチル基を有するヨードビフェニルから **3d**, **3e** をそれぞれ 71%、23% の収率で合成した。

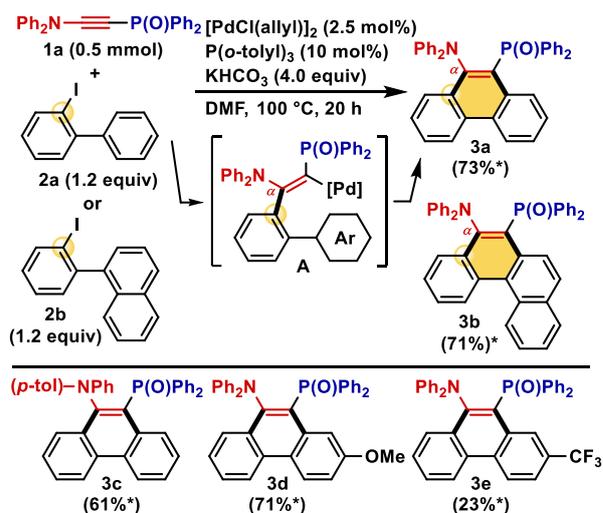


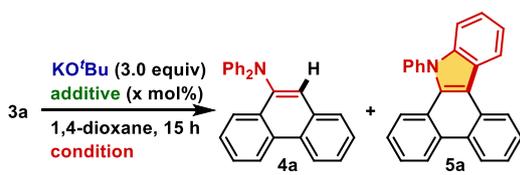
図 2: Pd 触媒を用いたイナミンとヨードビフェニルの環化による多環芳香族アミン合成 (*溶媒を含む)

2-2 光励起一電子還元を経由した脱ホスフィニル型分子内環化

続いて、得られたアミノ(ホスフィニル)フェナントレン **3a** を利用した変換反応を検討した。以前、我々はホスフィニル基を有するトリアゾールにアルコキシド塩基を加え、加熱条件下で攪拌すると脱ホスフィニル化が進行することを見出している。¹⁾ 本研究でも同様に、**3a** に KO^tBu を加え、1,4-ジオキサン溶媒中、100 °C で15時間攪拌したところ、アミノフェナントレン **4a** が33% 収率で得られた(表1, entry 1)。更なる収率向上を目指すため、添加剤も種々検討したところ、クラウンエーテルでは37% と大きな収率向上が見られなかったのに対し(entry 2), 1,10-フェナントロリンを50 mol% 添加した場合に収率が大きく向上し、86% で **4a** が得られた(entry 3)。

また今回最適であった KO^tBu/1,10-フェナントロリン錯体は光を照射することで分子内電荷移動(MLCT)によりハロゲン化物の一電子還元などに利用できることも知られている。³⁾ そこで本研究では、光照射下における脱ホスフィニル化を検討したところ、フェナントロリンを添加しない場合でも反応が進行しており、¹H NMR や X 線結晶構造解析によってジベンゾカルバゾール **5a** が64% 得られることを見出した(entry 4)。なおフェナントロリンを添加すると更に効率的に反応が進行し、**5a** を91% の収率で合成した(entry 5)。

表 1: 熱的および光照射条件下におけるアミノ(ホスフィニル)フェナントレンの脱ホスフィニル型変換



entry	additive (x mol%)	NMR yield (%)	
		4a	5a
1 ^a	none	33	0
2 ^a	18-crown-6 (20 mol%)	37	0
3 ^a	1,10-phen (50 mol%)	86 ^a	0

4 ^b	none	0	64
5 ^b	1,10-phen (30 mol%)	0	91 ^c

General condition: **3a** (0.15 mmol), KO^tBu (3.0 equiv), additive, 1,4-dioxane (3.0 mL), N₂, 15 h.

^a condition: 100 °C. ^b condition: With LED irradiation (λ_{\max} = 390 nm) at rt. ^c Isolated yield.

この脱ホスフィニル化を伴う分子内環化により種々のパイ拡張カルバゾールを合成した(図3)。メトキシ基やトリフルオロメチル基を有する誘導体 **5b**, **5c** はそれぞれ86%, 63%, ベンゾチオフェンが縮環した化合物

5d も59% で得られた。メチル基を有するイナミンからはパイ拡張カルバゾール **5e** が得られたが、この場合には位置異性体が副生しており0.59:1の混合物として得た。一方、メトキシ基とメチル基を置換したイナミンからは位置選択的に反応が進行していることを見出し、X線結晶構造解析によって**5f** が単一生成物として86% 収率で得られたことを確認した。

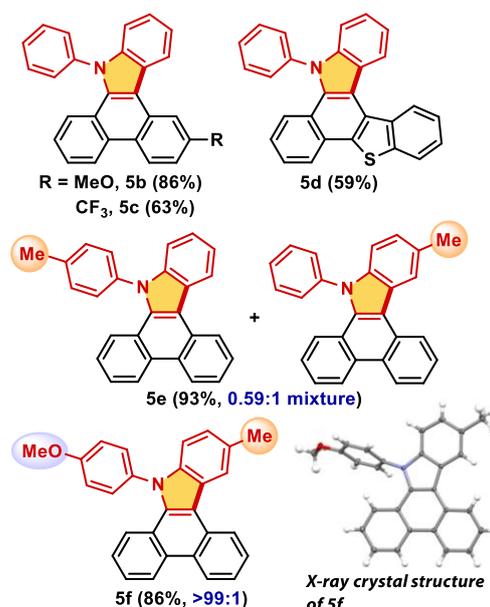
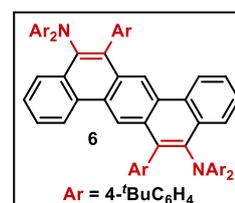


図 3: 脱ホスフィニル型環化によるジベンゾカルバゾールの合成

2-3 パイ拡張カルバゾール **5z** の合成と光物性

本研究で開発した反応を応用し、よりパイ共役系を拡張したカルバゾール誘導体の合成にも取り組んだ。以前、我々はイナミンの脱ホスフィニル化を伴う菌頭



一萩原カップリング、分子内 Friedel-Crafts 反応によりアミノ基を2つ有するジベンゾ [a, h] アントラセン誘導体 **6**(右上) を合成し、その光学特性を調査した。⁴⁾ 本研究では、イナミン **1b** とジヨードビフェニル **2z** を用いて2箇所直截環化したジベンゾアントラセン誘導体 **3z** の合成を試みたところ、36% の収率で標的とする生成物が得られた(図3)。続いて、得られた **3z** に1,10-フェナントロリン、KO^tBu、トルエンを加えて紫色光(λ_{\max} = 390 nm)を照射すると一電子還元を経由して脱ホスフィニル型の分子内環化が進行し、パイ拡張カルバゾール **5z** を58% の収率で得た。ここで合成した **5z** はヘリセン型の分子構造に由来して歪み構造を有しており、比較的ジクロロメタンへの溶解性も高く、続いて溶液中での光学特性の調査も実施した。

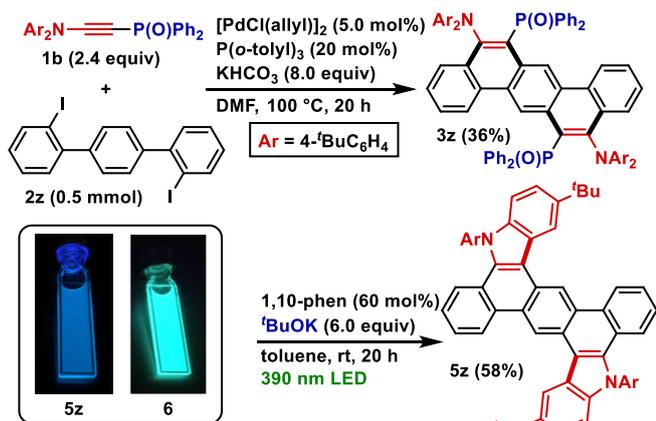
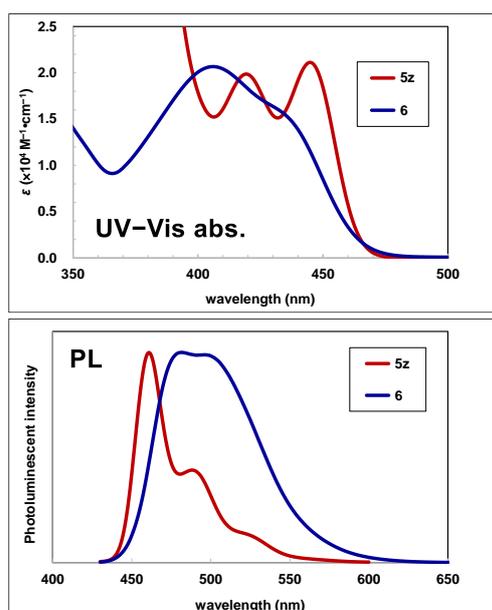


図 3: 直截環化と脱ホスフィニル型の光環化を経由したパイ拡張カルバゾール **5z** の合成

最後に、**5z** のジクロロメタン中での光学特性を調査し、以前に合成した多環芳香族アミン **6** と比較した。その結果、**6** は 370~460 nm にかけて幅広い吸収スペクトルが得られたのに対し、**5z** は 420 nm と 445 nm に 2 つの比較的シャープなスペクトルが得られた (図 4)。蛍光スペクトルでも同様に、**6** は 450~550 nm にわたって幅広いスペクトルであることに起因して白色を帯びた青色発光分子であるのに対し、**5z** は 461 nm を最大として振動構造を含むシャープなスペクトルであり、青色純度の高い発光特性を有していることを見出した。この知見から、本研究で新たに合成法を開発したパイ拡張カルバゾールは剛直な分子構造をもち、高純度青色発光材料として期待できることから、今後は新たな材料シーズとして研究展開する予定である。



	UV-Vis abs. ^a		PL ^b	
	λ_{abs} (nm)	ϵ ^c	λ_{em} (nm)	ϕ_{F} ^d
5z	420 (1.99), 445 (2.11)		461, 488 (0.32)	
6^e	406 (2.07), 440 (1.39)		482, 496 (0.83)	

^a In CH_2Cl_2 (1.0×10^{-5} M). ^b In CH_2Cl_2 (1.0×10^{-6} M).
^c Values in $10^4 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. ^d Absolute fluorescence quantum yield. ^e Previously reported data in Ref. 4.

図 4: パイ拡張カルバゾール **5z** および多環芳香族アミン **6** の光学特性

3. まとめ・今後の展望

本研究では、ホスフィニル基を置換したイナミンとヨードビフェニルの直截環化、続く照射下での一電子還元を経由した脱ホスフィニル型分子内環化によりジベンゾカルバゾールを合成した。今回開発した **5z** では高純度な青色発光特性が見出されており、今後も分子設計や特性評価を通して機能性材料の開発を目指したい。また最近では、イナミンの一電子酸化を経由した新たな合成方法論の開発にも着手しており、イナミンを起点として幅広い有機窒素化合物を自在合成できる方法論の開発や、材料や医薬品シーズとして有用な機能性分子の合成を行っている。

4. 本研究に関連した論文業績

Y. Okuda, T. Sato, S. Takebe, M. Mori, M. Fujimoto, K. Masuda, T. Sabato, K. Wakamatsu, H. Akashi, A. Orita, *J. Org. Chem.* **2024**, *89*, 7747.

※本報告書は上記論文のレビューであり、実験結果や図表には同様の内容を含んでいる。

5. 実験項

5-1 概要

本研究では、日本電子社製 JNM-ECZ400S (^1H : 400 MHz, ^{13}C : 101 MHz) を用いた NMR 測定、ブルカー社製 autoflex speed (MALDI-TOF 法) を用いた高分解能質量分析、Rigaku 社製 VariMax with Saturn を用いた X 線結晶構造解析を行った。これらの装置は、岡山理科大学総合機器センターに設置されており、すべてのデータ解析を本学で行った。紫外可視吸収スペクトルは日本分光社製 V-650、蛍光スペクトルは日本分光社製 FP-6500 でそれぞれ 1 cm の角セルを利用してジクロロメタン中で測定した。絶対量子収率は浜松ホトニクス社製 C9920-02 を用いて測定した。すべての試薬は市販品を用いており、特にコメントしない限りは精製作業を行っていない。

5-2 合成および測定データ

Synthesis of 1-diphenylamino-2-

(diphenylphosphinyl)ethyne (1a) [Procedure A], CAS RN [54098-24-7].¹⁾

To a 300 mL of two-neck round-bottomed flask charged with a magnetic stirrer bar, were successively added 1-bromo-2-(diphenylphosphinyl)ethyne (12.20 g, 40 mmol), diphenylamine (8.12 g, 48 mmol, 1.2 equiv), K₃PO₄ (25.47 g, 120 mmol, 3.0 equiv) and dehydrated toluene (160 mL). After the mixture was stirred at 80 °C for 15 h in an oil bath, the reaction was quenched with 40 mL of saturated NH₄Cl aq., and the product was extracted with EtOAc and water, then dried over MgSO₄. The crude product was purified by flash chromatography (hexane/EtOAc, 1 : 1) to afford the corresponding phosphinyl ynamine **1a** (12.13 g, white powder) in 77% yield. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, rt): δ 7.91–7.85 (m, 4H), 7.54–7.49 (m, 2H), 7.48–7.43 (m, 4H), 7.36 (t, 4H, *J* = 7.8 Hz), 7.27–7.24 (m, 4H), 7.20 (t, 2H, *J* = 7.4 Hz).

1-[Di(4-*tert*-butylphenyl)amino]-2-(diphenylphosphinyl)ethyne (1b).⁴⁾

Prepared from 1-bromo-2-(diphenylphosphinyl)ethyne and di(4-*tert*-butylphenyl)amine by following the procedure A and isolated by flash chromatography (hexane/EtOAc, 1 : 1). Yield was 71% (3.590 g, 10 mmol scale, white powder). ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, rt): δ 7.91–7.86 (m, 4H), 7.49–7.43 (m, 6H), 7.35 (d, 4H, *J* = 8.4 Hz), 7.18 (d, 4H, *J* = 8.8 Hz), 1.31 (s, 18H).

Synthesis of 1-(2-iodophenyl)naphthalene (2b) [Procedure B], CAS RN [18937-93-4].

To a 100 mL of two-neck round-bottomed flask charged with a magnetic stirrer bar, were successively added 2-iodoaniline (2.190 g, 10 mmol), 1-naphthaleneboronic acid (2.064 g, 12 mmol, 1.2 equiv), PdCl₂(PPh₃)₂ (140 mg, 0.2 mmol, 2.0 mol%), K₂CO₃ (5.528 g, 40 mmol, 4.0 equiv), 1,2-dimethoxyethane (DME, 50 mL) and water (10 mL). After the mixture was stirred at 80 °C for 24 h in an oil bath, the reaction was quenched with 10 mL of saturated NH₄Cl aq., and the product was extracted with EtOAc and water, then dried over MgSO₄. The crude product was purified by flash chromatography (hexane/EtOAc, 10 : 1) to afford 2-(naphthalen-1-yl)aniline (2.030 g, yellow powder) in 93% yield.

The obtained product was successively treated with *p*-toluenesulfonic acid monohydrate (5.284 g, 27.78 mmol, 3.0 equiv) in acetonitrile (18.5 mL) at 0 °C for 5 min, and KI (4.611 g, 27.78 mmol, 3.0 equiv) in H₂O (9.3 mL) was added and vigorously stirred. After that, NaNO₂ (1.278 g, 18.52

mmol, 2.0 equiv) in H₂O (9.3 mL) was added dropwise and stirred for 5 min in the ice water bath, then slowly warmed up to room temperature and stirred for 3 h. The reaction was quenched with 10 mL of Na₂S₂O₃ aq., and the product was extracted with EtOAc and water, then dried over MgSO₄. The crude product was purified by flash chromatography (hexane/CH₂Cl₂, 20 : 1) to afford 1-(2-iodophenyl)naphthalene (1.685 g, white solid) in 55% yield. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, rt): δ 8.01 (dd, 1H, *J* = 8.0, 1.2 Hz), 7.91 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 7.56–7.40 (m, 5H), 7.36–7.31 (m, 2H), 7.13 (td, 1H, *J* = 7.7, 1.9 Hz).

2,2''-Diiodo-1,1';4',1''-terphenyl (2z), CAS RN [95919-09-8].

Prepared from 2-aminophenylboronic acid pinacol ester (2.1 equiv) and 1,4-diiodobenzene by following the procedure B of the first Suzuki–Miyaura coupling and isolated by flash chromatography (hexane/EtOAc, 10 : 1) in 66% (0.519 g, 3.0 mmol scale). And the subsequent Sandmeyer reaction was also conducted by following procedure B, and isolated by flash chromatography (hexane/CH₂Cl₂, 10 : 1) in 43% yield (0.414 g, white solid). ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, rt): δ 7.98 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz), 7.44–7.38 (m, 8H), 7.07–7.03 (m, 2H).

Synthesis of 9-diphenylamino-10-(diphenylphosphinyl)phenanthrene (3a) [Procedure C].

To a 20 mL of Schlenk tube charged with a magnetic stirrer bar, were successively added 1-diphenylamino-2-(diphenylphosphinyl)ethyne (**1a**, 393 mg, 1.0 mmol), 2-iodobiphenyl (**2a**, 336 mg, 1.2 mmol, 1.2 equiv), allylpalladium(II) chloride dimer (9.1 mg, 0.025 mmol, 2.5 mol%), tri(*o*-tolyl)phosphine (30.4 mg, 0.10 mmol, 10 mol%), KHCO₃ (400 mg, 4.0 mmol, 4.0 equiv), and dehydrated DMF (10 mL). After the mixture was stirred at 100 °C for 20 h in a heating block, the reaction was quenched with 10 mL of saturated NH₄Cl aq., and the product was extracted with hexane/EtOAc (1 : 4) and water, then dried over MgSO₄. The crude product was purified by flash chromatography (hexane/EtOAc, 1 : 1) to afford 9-diphenylamino-10-(diphenylphosphinyl) phenanthrene (**3a**) (398 mg, yellow powder) in 73% referential yield (*attention*: a small amount of solvent was remained). Despite our efforts to isolate **3** in pure form, complete removal of solvent was unfortunately not achieved. Therefore, we only checked ¹H NMR of the intermediate and calculated the yield for future reference. We subsequently performed a thermal/photochemical process-controlled chemodivergent

dephosphinylation. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, rt): δ 8.73 (d, 1H, *J* = 7.6 Hz), 8.71 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz), 8.50 (d, 1H, *J* = 8.8 Hz), 7.96 (d, 1H, *J* = 8.2 Hz), 7.67 (t, 1H, *J* = 7.7 Hz), 7.58 (t, 1H, *J* = 7.7 Hz), 7.41–7.28 (m, 8H), 7.13 (td, 4H, *J* = 7.6, 2.9 Hz), 7.02 (t, 4H, *J* = 8.0 Hz), 6.88 (d, 4H, *J* = 8.0 Hz), 6.78 (t, 2H, *J* = 7.6 Hz).

5-Diphenylamino-6-(diphenylphosphinyl)benzo[*c*]phenanthrene (3b).

Prepared from 1-diphenylamino-2-(diphenylphosphinyl)ethyne (**1a**) and 1-(2-iodophenyl)naphthalene (**2b**) by following the procedure C and purified by flash chromatography (EtOAc/hexane, 1 : 1). Referential yield was 71% (423 mg, 1.0 mmol scale, yellow solid, *attention*: a small amount of solvent was remained). ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, rt): δ 9.01 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz), 8.95 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz), 8.40 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz), 8.07 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz), 7.89 (d, 1H, *J* = 7.2 Hz), 7.67–7.61 (m, 3H), 7.55 (d, 1H, *J* = 8.8 Hz), 7.44–7.27 (m, 7H), 7.15–7.11 (m, 4H), 7.03 (t, 4H, *J* = 7.8 Hz), 6.88 (d, 4H, *J* = 8.0 Hz), 6.79 (t, 2H, *J* = 7.2 Hz).

9-Diphenylphosphinyl-10-[phenyl(4-tolyl)amino]-phenanthrene (3c).

Prepared from 1-(4-methyldiphenylamino)-2-(diphenylphosphinyl)ethyne (**1c**) and 2-iodobiphenyl (**2a**) by following the procedure C and purified by flash chromatography (EtOAc/hexane, 1 : 1). Referential yield was 61% (341 mg, 1.0 mmol scale, yellow solid, *attention*: a small amount of solvent was remained). ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, rt): δ 8.72 (d, 1H, *J* = 7.6 Hz), 8.70 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz), 8.49 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz), 7.96 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz), 7.66 (td, 1H, *J* = 7.4, 1.1 Hz), 7.57 (td, 1H, *J* = 7.7, 1.1 Hz), 7.41–7.28 (m, 8H), 7.17–7.09 (m, 4H), 7.01–6.97 (m, 2H), 6.86–6.73 (m, 7H), 2.18 (s, 3H).

9-Diphenylamino-10-diphenylphosphinyl-2-(methoxy)phenanthrene (3d).

Prepared from 1-diphenylamino-2-(diphenylphosphinyl)ethyne (**1a**) and 2-iodo-4'-methoxy-1,1'-biphenyl (**2c**) by following the procedure C and purified by flash chromatography (EtOAc/hexane, 1 : 1). Referential yield was 71% (423 mg, 1.0 mmol scale, yellow solid, *attention*: a small amount of solvent was remained). ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, rt): δ 8.62–8.57 (m, 2H), 7.96 (d, 1H, *J* = 1.6 Hz), 7.92 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz), 7.62 (t, 1H, *J* = 7.4 Hz), 7.39–7.29 (m, 7H), 7.22–7.12 (m, 5H), 7.03 (t, 4H, *J* = 8.0 Hz), 6.87 (d, 4H, *J* = 7.6 Hz), 6.79 (t, 2H, *J* = 7.2 Hz),

3.44 (s, 3H).

9-Diphenylamino-10-diphenylphosphinyl-2-(trifluoromethyl)phenanthrene (3e).

Prepared from 1-diphenylamino-2-(diphenylphosphinyl)ethyne (**1a**) and 2-iodo-4'-trifluoromethyl-1,1'-biphenyl (**2e**) by following the procedure C and purified by flash chromatography (EtOAc/hexane, 1 : 1). Referential yield was 23% (139 mg, 1.0 mmol scale, yellow solid, *attention*: a small amount of solvent was remained). ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, rt): δ 8.78 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz), 8.73 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz), 8.72 (s, 1H), 8.03 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz), 7.74–7.70 (m, 2H), 7.48 (td, 1H, *J* = 7.8, 0.8 Hz), 7.39–7.31 (m, 6H), 7.17 (td, 4H, *J* = 7.6, 3.2 Hz), 7.04 (t, 4H, *J* = 7.8 Hz), 6.91 (d, 4H, *J* = 7.6 Hz), 6.80 (t, 2H, *J* = 7.2 Hz). ¹⁹F{¹H} NMR (CDCl₃, 376 MHz): δ -108.4.

Thermal dephosphinylation of 3a to synthesize 9-(diphenylamino)phenanthrene (4a) [Procedure D], CAS RN [136455-03-3].

To a 20 mL of Schlenk tube charged with a magnetic stirrer bar, were successively added 9-diphenylamino-10-(diphenylphosphinyl)phenanthrene (**3a**, 81 mg, 0.15 mmol), potassium *tert*-butoxide (50 mg, 0.45 mmol, 3.0 equiv), 1,10-phenanthroline (13.5 mg, 0.075 mmol, 50 mol%), and dehydrated 1,4-dioxane (1.5 mL). After the mixture was stirred at 100 °C for 15 h in a heating block, the reaction was quenched with 3 mL of saturated NH₄Cl aq., and the product was extracted with EtOAc and water, then dried over MgSO₄. The crude product was purified by flash chromatography (hexane/CH₂Cl₂, 10 : 1) to afford 9-(diphenylamino)phenanthrene (**4a**) (70 mg, white powder) in 86% yield. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, rt): δ 8.73 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz), 8.69 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz), 8.05 (d, 1H, *J* = 8.2 Hz), 7.75 (dd, 1H, *J* = 7.8, 1.4 Hz), 7.64 (t, 2H, *J* = 7.4 Hz), 7.60 (s, 1H), 7.56 (t, 1H, *J* = 7.4 Hz), 7.47 (t, 1H, *J* = 7.7 Hz), 7.20 (t, 4H, *J* = 8.0 Hz), 7.10 (d, 4H, *J* = 7.6 Hz), 6.94 (t, 2H, *J* = 7.4 Hz). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ 148.4, 142.3, 132.6, 132.3, 130.6, 129.5, 129.3, 128.4, 127.8, 127.1, 127.00, 126.97, 126.6, 125.2, 123.2, 122.7, 122.0, 121.9.

Photochemical dephosphinylation cyclization to synthesize 9-phenyl-9*H*-dibenzo[*a,c*]carbazole (5a) [Procedure E], CAS RN [54880-08-9].

To a 20 mL of Schlenk tube (borosilicate glass) charged with a magnetic stirrer bar, were successively added 9-diphenylamino-10-(diphenylphosphinyl)phenanthrene (**3a**,

273 mg, 0.5 mmol), potassium *tert*-butoxide (168 mg, 1.5 mmol, 3.0 equiv), 1,10-phenanthroline (27 mg, 0.15 mmol, 30 mol%), and dehydrated 1,4-dioxane (5.0 mL). After the mixture was stirred and irradiated with a 390 nm LED (approx. 52 W, Kessil PR160L-390) at ~3 cm distance. The reaction was quenched with 5 mL of saturated NH₄Cl aq., and the product was extracted with EtOAc and water, then dried over MgSO₄. The crude product was purified by flash chromatography (hexane/EtOAc, 1 : 1) to 9-phenyl-9*H*-dibenzo[*a,c*]carbazole (**5a**) (156 mg, white powder) in 91% yield. ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, rt): δ 8.94 (d, 1H, *J* = 7.2 Hz), 8.81–8.78 (m, 2H), 8.65 (d, 1H, *J* = 7.6 Hz), 7.79 (t, 1H, *J* = 7.5 Hz), 7.68–7.59 (m, 4H), 7.57–7.51 (m, 3H), 7.47 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz), 7.45–7.35 (m, 2H), 7.27 (t, 1H, *J* = 7.6 Hz), 7.21 (d, 1H, *J* = 7.6 Hz). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ 142.3, 140.4, 134.7, 131.0, 130.3, 130.0, 129.2, 129.0, 127.53, 127.48, 126.0, 125.8, 124.2, 124.1, 123.9, 123.7, 123.4, 121.8, 121.2, 114.4, 111.1 (2 carbon signals were not detected due to an occasion of overlapping).

2-Methoxy-9-phenyl-9*H*-dibenzo[*a,c*]carbazole (**5b**).

The obtained 10-diphenylamino-9-diphenylphosphinyl-7-(methoxy)phenanthrene was treated with KO^tBu/1,10-phen by following the procedure E (photochemical dephosphinylative cyclization) and isolated by flash chromatography (hexane/EtOAc, 20 : 1). Yield was 86% (84.2 mg, 0.261 mmol scale, white solid). ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, rt): δ 8.71 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz), 8.59 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz), 8.32 (d, 1H, *J* = 2.4 Hz), 7.70–7.64 (m, 3H), 7.55–7.52 (m, 3H), 7.45–7.37 (m, 3H), 7.25–7.19 (m, 3H), 4.14 (s, 3H). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ 159.2, 142.2, 140.3, 135.1, 131.3, 131.1, 130.3, 129.2, 129.0, 125.9, 125.2, 125.0, 124.0, 123.9, 123.41, 123.36, 122.2, 121.6, 121.4, 121.1, 114.0, 113.3, 111.1, 105.7, 56.6. HRMS (MALDI-TOF) *m/z* [M]⁺ Calcd for C₂₇H₁₉NO 373.1497; Found 373.1472.

9-Phenyl-2-trifluoromethyl-9*H*-dibenzo[*a,c*]carbazole (**5c**).

The obtained 10-diphenylamino-9-diphenylphosphinyl-7-(trifluoromethyl)phenanthrene was treated with KO^tBu/1,10-phen by following the procedure E (photochemical dephosphinylative cyclization) and isolated by flash chromatography (hexane/CH₂Cl₂, 10 : 1). Yield was 63% (29.6 mg, 0.114 mmol scale, white solid). ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, rt): δ 9.16 (s, 1H), 8.85 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz), 8.78 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz), 8.59 (d, 1H, *J* = 7.6 Hz), 7.79 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz), 7.66 (s, br, 3H), 7.58 (t, 1H, *J* = 7.6 Hz), 7.51–7.45 (m, 4H), 7.41 (t, 1H, *J* = 7.4 Hz), 7.32 (t, 1H, *J* =

7.8 Hz), 7.21 (d, 1H, *J* = 7.6 Hz). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ 142.2, 140.0, 135.1, 135.1, 130.5, 130.1, 129.5, 129.3, 129.2, 128.9, 127.1, 126.3, 124.6, 124.4, 124.0, 123.5, 123.4, 121.7, 121.5, 121.0 (d, *J* = 4.8 Hz), 119.9 (d, *J* = 3.8 Hz), 114.0, 111.3 (2 carbon signals were not detected due to an occasion of overlapping). ¹⁹F{¹H} NMR (CDCl₃, 376 MHz): δ –62.3. HRMS (MALDI-TOF) *m/z* [M]⁺ Calcd for C₂₇H₁₆F₃N 411.1235; Found 411.1242.

10-Phenyl-10*H*-benzo[*a*]benzo[4,5]thieno[2,3-*c*]carbazole (**5d**), CAS RN [2101606-77-1].

The obtained 5-diphenylamino-6-(diphenylphosphinyl)benzo[*b*]naphtho[2,1-*d*]thiophene was treated with KO^tBu/1,10-phen by following the procedure E (photochemical dephosphinylative cyclization) and isolated by flash chromatography (hexane/CH₂Cl₂, 10 : 1). Yield was 59% (8.7 mg, 0.0366 mmol scale, white solid). ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, rt): δ 9.20 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz), 8.95–8.93 (m, 1H), 8.25 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz), 8.07 (d, 1H, *J* = 8.0 Hz), 7.72–7.62 (m, 4H), 7.57–7.51 (m, 4H), 7.48–7.42 (m, 3H), 7.27–7.22 (m, 2H). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ 142.2, 140.4, 139.5, 137.4, 135.5, 132.3, 130.5, 129.4, 129.2, 128.8, 128.4, 125.9, 125.73, 125.69, 125.6, 125.1, 124.8, 124.1, 123.5, 123.2, 123.0, 122.6, 121.7, 120.2, 115.8, 111.0. HRMS (MALDI-TOF) *m/z* [M]⁺ Calcd for C₂₈H₁₇NS 399.1082; Found 399.1094.

9-(*p*-Tolyl)-9*H*-dibenzo[*a,c*]carbazole (**5e**) and 12-Methyl-9-phenyl-9*H*-dibenzo[*a,c*]carbazole (**5e'**).

The obtained 9-diphenylphosphinyl-10-[phenyl(4-methylphenyl)amino]phenanthrene was treated with KO^tBu/1,10-phen by following the procedure E (photochemical dephosphinylative cyclization) and isolated by flash chromatography (hexane/CH₂Cl₂, 10 : 1). Yield was 93% (166 mg, 0.50 mmol scale, **5e** : **5e'** = 0.59 : 1.0, white solid). ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, rt): δ 8.94 (d, *J* = 8.4 Hz, **5e** and **5e'**), 8.82–8.79 (m, **5e** and **5e'**), 8.65 (d, 1H of **5e'**, *J* = 8.0 Hz), 8.45 (s, 1H of **5e**), 7.82–7.77 (m, **5e** and **5e'**), 7.68–7.60 (m, **5e** and **5e'**), 7.57–7.50 (m, **5e** and **5e'**), 7.48–7.44 (m, **5e** and **5e'**), 7.42–7.36 (m, **5e** and **5e'**), 7.32–7.25 (m, **5e** and **5e'**), 7.21 (d, *J* = 8.0 Hz, **5e** and **5e'**), 7.11 (d, 1H of **5e**, *J* = 8.0 Hz), 2.65 (s, 3H of **5e**), 2.58 (s, 3H of **5e'**). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ 139.0, 137.6, 131.0, 130.5, 130.3, 130.1, 129.2, 129.0, 127.5, 126.0, 125.8, 125.7, 125.6, 124.0, 123.7, 123.4, 121.8, 121.7, 121.1, 114.2, 111.2, 110.8, 22.0, 21.6. HRMS (MALDI-TOF) *m/z* [M]⁺ Calcd for C₂₇H₁₉N 357.1517; Found 357.1509.

9-(4-Methoxyphenyl)-12-methyl-9*H*-dibenzo[*a,c*]carbazole (**5f**).

The obtained 10-[(4-methoxyphenyl)(*p*-tolyl)amino]-9-(diphenylphosphinyl) phenanthrene was treated with KO^tBu/1,10-phen by following the procedure E (photochemical dephosphinylative cyclization) and isolated by flash chromatography (hexane/EtOAc, 10 : 1). Yield was 86% (167 mg, 0.50 mmol scale, white solid). ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, rt): δ 8.93 (d, 1H, *J* = 7.2 Hz), 8.80 (d, 1H, *J* = 7.6 Hz), 8.79 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz), 8.44 (s, 1H), 7.80 (td, 1H, *J* = 7.6, 1.2 Hz), 7.61 (td, 1H, *J* = 7.7, 1.2 Hz), 7.58–7.54 (m, 2H), 7.43 (d, 2H, *J* = 8.8 Hz), 7.30 (td, 1H, *J* = 7.8, 0.9 Hz), 7.21 (d, 1H, *J* = 9.2 Hz), 7.16 (d, 2H, *J* = 9.2 Hz), 7.09 (d, 1H, *J* = 8.4 Hz), 3.98 (s, 3H), 2.65 (s, 3H). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 101 MHz): δ 159.8, 141.0, 134.9, 133.0, 130.9, 130.4, 130.25, 130.21, 127.4, 127.3, 126.0, 125.7, 125.5, 123.91, 123.86, 123.65, 123.57, 123.2, 121.7, 115.4, 113.8, 110.8, 55.8, 22.0. HRMS (MALDI-TOF) *m/z* [M]⁺ Calcd for C₂₈H₂₁NO 387.1623; Found 387.1639.

Synthesis of π -expanded dicarbazole **5z** via photochemical cyclization, 5,12-Bis[bis(*tert*-butylphenyl)amino]-6,13-(diphenylphosphinyl)dibenz[*a,h*]anthracene (**3z**).

Prepared from 1-diphenylamino-2-(diphenylphosphinyl)ethyne (**1a**, 2.4 equiv) and 2,2''-diiodo-1,1';4',1''-terphenyl (**2z**), 5.0 mol% of [PdCl(allyl)]₂, 20 mol% of P(*o*-tolyl)₃, and 8.0 equiv of KHCO₃ by following the procedure C and purified by flash chromatography (EtOAc/CH₂Cl₂, 1 : 1) and recrystallization (CH₂Cl₂/hexane). Referential yield was 36% (223 mg, 0.5 mmol scale, red solid, *attention*: a small amount of solvent was remained). ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, rt): δ 9.88 (s, 2H), 8.13(d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 7.90 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 7.49–7.42 (m, 10H), 7.33–7.26 (m, 6H), 7.14 (td, 8H, *J* = 7.4, 2.5 Hz), 7.01 (d, 8H, *J* = 8.8 Hz), 6.78 (d, 8H, *J* = 9.2 Hz), 1.23 (s, 36H). ¹³C{¹H} NMR (CDCl₃, 101 MHz) δ 147.6, 143.7 (d, *J* = 22.2 Hz), 135.0 (d, *J* = 105 Hz), 134.8, 131.6 (d, *J* = 10.7 Hz), 131.2, 130.5, 130.4, 130.3, 130.2, 129.8, 129.1, 128.85, 128.77, 128.1 (d, *J* = 12.6 Hz), 127.9, 127.6, 125.3, 125.11, 125.06, 123.9, 119.8, 34.2, 31.6. ³¹P{¹H} NMR (CDCl₃, 162 MHz): δ 28.8. HRMS (MALDI-TOF) *m/z* [M]⁺ Calcd for C₈₆H₈₂N₂O₂P₂ 1236.5852; Found 1236.5887.

π -Expanded dicarbazole **5z**.

The obtained 5,12-bis[bis(*tert*-butylphenyl)amino]-6,13-(diphenylphosphinyl)dibenz[*a,h*]anthracene (**3z**) was treated with KO^tBu (8.0 equiv)/1,10-phen (60 mol%),

toluene was used as solvent instead of 1,4-dioxane, by following the procedure E (photochemical dephosphinylative cyclization) and isolated by flash chromatography (hexane/CH₂Cl₂, 1 : 1) and recrystallization (CH₂Cl₂/hexane). Yield was 58% (96.6 mg, 0.20 mmol scale, yellow solid). ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz, rt): δ 10.38 (s, 2H), 9.18 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz), 9.02 (s, 2H), 7.73–7.68 (m, 6H), 7.58–7.50 (m, 8H), 7.36 (t, 2H, *J* = 7.2 Hz), 7.23 (d, 2H, *J* = 8.0 Hz), 1.65 (s, 18H), 1.51 (s, 18H). ¹³C{¹H} NMR (CHCl₃, 101 MHz, 60 °C): no signal was observed due to its poor solubility. HRMS (MALDI-TOF) *m/z* [M]⁺ Calcd for C₆₂H₆₀N₂ 832.4756; Found 832.4751.

5-3 X線結晶構造解析データ

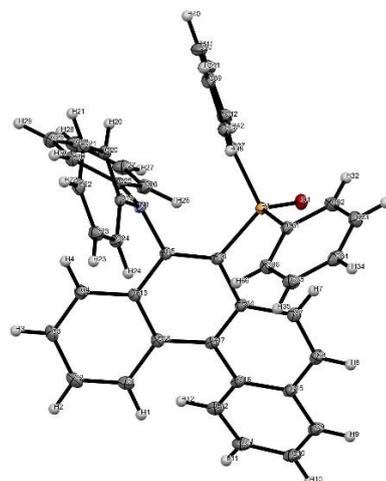


Figure S1. ORTEP drawing of **3b** at 50% ellipsoid probability (CCDC 2325742).

Single crystals of **3b** were obtained by slow evaporation of solution of 20 mg of **3b** in 3 mL of chloroform.

Table S1. Crystal data and structure refinement for **3b**.

Empirical formula	C ₄₂ H ₃₀ NOP
Formula weight	595.64
Temperature/K	93
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
<i>a</i> /Å	11.8774(5)
<i>b</i> /Å	23.1929(6)
<i>c</i> /Å	12.0217(4)
α /°	90
β /°	117.722(5)
γ /°	90
Volume/Å ³	2931.5(2)
<i>Z</i>	4
ρ_{calc} /cm ³	1.350
μ /mm ⁻¹	0.132
F(000)	1248.0
Crystal size/mm ³	0.21 × 0.18 × 0.05

Radiation MoK α ($\lambda = 0.71073$)
 2 θ range for data collection/ $^{\circ}$ 4.212 to 63.204
 Index ranges $-16 \leq h \leq 17, -34 \leq k \leq 32, -17 \leq l \leq 16$
 Reflections collected 56878
 Independent reflections 9388 [$R_{\text{int}} = 0.0573, R_{\text{sigma}} = 0.0483$]
 Data/restraints/parameters 9388/0/406
 Goodness-of-fit on F^2 1.022
 Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$] $R_1 = 0.0506, wR_2 = 0.1078$
 Final R indexes [all data] $R_1 = 0.0770, wR_2 = 0.1183$
 Largest diff. peak/hole / $e \text{ \AA}^{-3}$ 0.45/-0.38

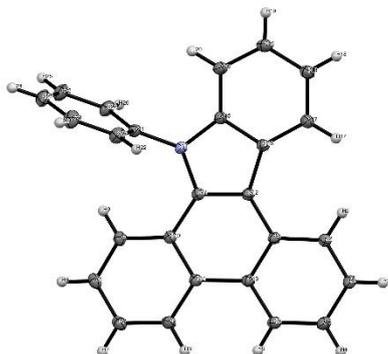


Figure S2. ORTEP drawing of **5a** at 50% ellipsoid probability (CCDC 2325749).

Single crystals of **5a** were obtained by slow evaporation of solution of 20 mg of **5a** in 5 mL of chloroform.

Table S2. Crystal data and structure refinement for **5a**.

Empirical formula	C ₂₆ H ₁₇ N
Formula weight	343.40
Temperature/K	293(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	C2/c
a/ \AA	25.5093(5)
b/ \AA	5.82970(10)
c/ \AA	24.0827(5)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	108.560(2)
$\gamma/^\circ$	90
Volume/ \AA^3	3395.11(12)
Z	8
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.344
μ/mm^{-1}	0.078
F(000)	1440.0
Crystal size/ mm^3	0.15 \times 0.1 \times 0.05
Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2 θ range for data collection/ $^{\circ}$	3.568 to 63.142
Index ranges	$-37 \leq h \leq 37, -8 \leq k \leq 8, -34 \leq l \leq 35$
Reflections collected	29715
Independent reflections	5399 [$R_{\text{int}} = 0.0592, R_{\text{sigma}} = 0.0278$]
Data/restraints/parameters	5399/0/244
Goodness-of-fit on F^2	1.031
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0471, wR_2 = 0.1287$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0497, wR_2 = 0.1318$
Largest diff. peak/hole / $e \text{ \AA}^{-3}$	0.43/-0.24

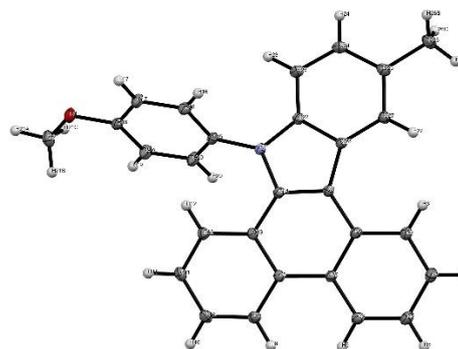


Figure S3. ORTEP drawing of **5f** at 50% ellipsoid probability (CCDC 2325750).

Single crystals of **5f** were obtained by slow evaporation of solution of 20 mg of **5f** in 5 mL of chloroform.

Table S3. Crystal data and structure refinement for **5f**.

Empirical formula	C ₂₈ H ₂₁ NO
Formula weight	387.46
Temperature/K	293(2)
Crystal system	monoclinic
Space group	P2 ₁ /n
a/ \AA	12.2754(2)
b/ \AA	5.70800(10)
c/ \AA	27.0315(5)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	90.173(2)
$\gamma/^\circ$	90
Volume/ \AA^3	1894.03(6)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}/\text{cm}^3$	1.359
μ/mm^{-1}	0.082
F(000)	816.0
Crystal size/ mm^3	0.15 \times 0.1 \times 0.05
Radiation	MoK α ($\lambda = 0.71073$)
2 θ range for data collection/ $^{\circ}$	3.014 to 63.062
Index ranges	$-17 \leq h \leq 17, -8 \leq k \leq 8, -39 \leq l \leq 38$
Reflections collected	33444
Independent reflections	6028 [$R_{\text{int}} = 0.0482, R_{\text{sigma}} = 0.0225$]
Data/restraints/parameters	6028/0/273
Goodness-of-fit on F^2	1.090
Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0461, wR_2 = 0.1301$
Final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0492, wR_2 = 0.1350$
Largest diff. peak/hole / $e \text{ \AA}^{-3}$	0.54/-0.31

6. 参考文献

- 1) Y. Okuda, T. Seo, Y. Shigezane, H. Watanabe, H. Akashi, T. Iwanaga, A. Orita, *Chem. Lett.* **2019**, *48*, 1484.
- 2) R. C. Larock, M. J. Doty, Q. Tian, J. M. Zenner, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7536.
- 3) Z. Xu, L. Gao, L. Wang, M. Gong, W. Wang, R. Yuan, *ACS Catal.* **2015**, *5*, 45.
- 4) Y. Okuda, M. Fujimoto, H. Akashi, A. Orita, *J. Org. Chem.* **2021**, *86*, 17651.

Chemodivergent Synthesis of Polycyclic Aromatic Carbazoles via Dephosphinylation Photocyclization of Amino(phosphinyl)arenes

Yasuhiro Okuda^{1)*}, Takuma Sato²⁾, Sou Takebe³⁾, Matsuri Mori³⁾, Ami Ishizuka³⁾ and

Akihiro Orita^{1)*}

1) *Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Okayama University of Science, 1-1 Ridai-cho, Kita-ku, Okayama 700-0005, Japan,*

2) *Department of Applied Chemistry, Graduate School of Engineering, Okayama University of Science, 1-1 Ridai-cho, Kita-ku, Okayama 700-0005, Japan*

3) *Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Faculty of Engineering, Okayama University of Science, 1-1 Ridai-cho, Kita-ku, Okayama 700-0005, Japan*

A chemodivergent synthesis of polycyclic aromatic diarylamines and carbazoles was established by employing thermally or photochemically controlled processes using KO^tBu/1,10-phenanthroline. The synthetic processes involved the dephosphinylation of 9-amino-10-(phosphinyl)phenanthrenes which were obtained through a regioselective palladium-catalyzed direct [4 + 2] benzannulation of phosphinyl ynamines with 2-iodobiphenyls. When the dephosphinylation was conducted under heating conditions (~ 100 °C), it proceeded to yield 9-aminophenanthrene. However, when the reaction was performed under the illumination of purple light (LEDs, λ_{max} = ca. 390 nm), KO^tBu/1,10-phenanthroline promoted a single-electron transfer-triggered dephosphinylation followed by cyclization, producing the corresponding π -expanded carbazoles. We successfully synthesized a highly π -expanded dicarbazole through a dual dephosphinylation cyclization. Additionally, we present the optical properties of a series of amino compounds produced through the dephosphinylation processes.

Keywords: Dephosphinylation, Ynamine, Chemodivergent Synthesis, Photochemistry, Optical Property

兼務研究員リスト

2023年度総合機器センター兼務研究員

岩永哲夫 理学部 化学科 准教授
林謙一郎 生命科学部 生命科学科 教授
折田明浩 工学部 応用化学科 教授
大坂昇 理学部 化学科 准教授
今山武志 フロンティア理工学研究所 准教授
豊田 新 古生物学・年代学研究センター 教授
草野圭弘 工学部 応用化学科 教授
佐藤泰史 理学部 化学科 准教授
赤司治夫 フロンティア理工学研究所 教授

2024年度総合機器センター兼務研究員

山田真路 理学部 化学科 教授
佐藤泰史 理学部 化学科 教授
折田明浩 工学部 応用化学科 教授
草野圭弘 工学部 応用化学科 教授
竹崎誠 工学部 応用化学科 教授
林謙一郎 生命科学部 生命科学科 教授
赤司治夫 フロンティア理工学研究所 教授
豊田 新 古生物学・年代学研究センター 教授
大坂昇 理学部 化学科 准教授
今山武志 フロンティア理工学研究所 准教授
奥田靖浩 工学部 応用化学科 講師

新設機器のご紹介

タンパク質精製・解析システム（2023年度新設機器）

生命科学部生物科学科 濱田 隆宏

タンパク質は生命現象の中核を担う重要な分子である。現在、次世代シーケンサーの技術革新によりポストゲノム時代が到来し、生命科学分野においては個々のタンパク質やタンパク質複合体などの機能を調べる実験の重要性が増している。

タンパク質精製・解析システムは、様々な生物試料からのタンパク質の粗精製・単離・解析・検出を可能とする5つの機器群 ①細胞回収やオルガネラ粗精製に用いる高速冷却遠心機、②③細胞・オルガネラ・タンパク質の分離精製や解析に用いる超遠心機・小型超遠心機、④タンパク質の単離精製を行うタンパク質精製装置、⑤微量タンパク質を様々な波長で検出できるタンパク質検出装置によって構成されている。

① 高速冷却遠心機 (トミー精工 Suprema21)



サンプル量(最大) 4 L 450 mL
遠心速度(最大) 9000 rpm 15000 rpm

細胞回収やオルガネラ粗精製に用いる。
サンプルや目的に合わせて以下のローターが利用できます。

アングルローター NA-400
アングルローター NA-11 スィングローター TS33N
アングルローター NA-8 (250 mL, 50 mL, 15 mL パケット)
アングルローター NA-22



④ タンパク質精製装置 (Cytiva AKTA pure 25)



遠心機等で粗精製したタンパク質画分を用いて、タンパク質の単離精製や解析を行う装置。メーカーより販売されている多数のプレバックカラムや自作カラムを用いることができます。
*使用するカラムやbufferなど消耗品は各研究室でご準備ください。

② 超遠心機 (himac CP80NX)



サンプル量(最大) 320 mL 96 mL
遠心速度(最大) 70000 rpm 80000 rpm

細胞・オルガネラ・タンパク質の分離精製や解析に用いる。
サンプルや目的に合わせて以下のローターが利用できます。

アングルローター P80AT スィングローター P40ST
アングルローター P70AT スィングローター P32ST



⑤ タンパク質検出装置 (Cytiva ImageQuant 800 Fluor)



微量タンパク質を蛍光・化学発光・濁度で検出できるタンパク質検出装置。蛍光・化学発光・可視光で撮影が可能。タンパク質の組成(電気泳動)や発現量比較解析(western blot)、タンパク質活性測定などが行える。

③ 小型超遠心機 (himac CS120FNX)



サンプル量(最大) 32 mL 2 mL
遠心速度(最大) 110000 rpm 120000 rpm

細胞・オルガネラ・タンパク質の分離精製や解析に用いる。
サンプルや目的に合わせて以下のローターが利用できます。

アングルローター S120AT2 スィングローター S50ST
アングルローター S110AT スィングローター S55A2



図1 タンパク質精製・解析システムを構成する5つの機器群

①②③の遠心機は図1に示すように異なる性能があり互換性はない。これらの遠心機には共通してタンパク質の変性を防ぐための冷却装置が搭載されている。また高速回転によ

って小さな分子の分離精製や短時間処理を行うために必要なアングル(固定角)ローター、サンプルに常に水平な遠心力を加えて高分解能の分離精製や解析を行うために必要なスウィングローターが付属している。

④のタンパク質精製装置は遠心機によって粗精製されたタンパク質をカラムクロマトグラフィによる単離とタンパク質濃度測定を行う機器である。タンパク質精製では「変性を防ぐために低温室での迅速な作業」と「精製度を高めるための細やかな溶液交換や抽出サンプルの微量分注」という高度な技術が求められるが、本装置はこれらを自動プログラムにより可能とするタンパク質精製に必要な機器である。またゲル濾過カラムによるタンパク質分子量・形状解析や相互作用タンパク質解析も可能である。

⑤のタンパク質検出装置は①②③④の各機器によって精製したタンパク質群を、電気泳動法やウェスタンブロット法、様々なタンパク質活性測定法などで解析する際に、蛍光・化学発光・濁度を用いて検出する機器である。本装置は460 nmから775 nmまでの7種類の励起光源と5種類のフィルターを備え、高感度・高解像度 CCD カメラによる高定量性データを得ることができる。本装置は、更なる最先端機器における解析に進む価値があるかを判断するために必要な汎用性の高い機器である。

これらの機器群は2016年度に新設された新校舎(A1号館)の低温室(30 m²)と低温室に隣接する共通機器室(38 m²)に設置されており、タンパク質の精製・解析に必要とされる迅速でシームレスな実験が可能である。タンパク質精製・解析システムは、動物、植物、微生物などのあらゆる生物試料に利用可能であり、大半の生物系・医学系研究室で使用が想定される。またタンパク質精製・解析システムを構成する一部の機器のみの使用を希望する教員・学生がいることも想定しており、多くの教員・学生の利用ができるように広く利用を開放している。

本機器の運用管理体制としては、総合機器センターのオンコール B 機器として登録しており、ユーザー登録時や利用時に負担金は必要としない。修理などが必要な際には、随時、使用教員を中心に費用負担を行うことを予定している。また日常的な機器管理やトラブルシューティングについては、設置場所に近く使用頻度が高い教員で行う事となっている。また明らかな過失がある場合は、原因を作った研究室が中心となり、各機器の使用教員で協力して修理を行う。完全に使用ができなくなる場合など、重大な事態が発生した場合は本システムを使用するユーザーグループを構成員に加えた総合機器センター会議において協議し、最終的に副学長が統括する研究・社会連携機構会議に諮り対応することとなっている。

機器概要
および
研究実績

3960Tsunami 蛍光寿命測定装置

励起光源：半導体励起 Nd:YVO4 レーザー (Spectra-Physics Millennia-V),

Ti:Sapphire レーザー (Spectra-Physics Tsunami 3960/50-M2S),

2 倍波発生装置 (Spectra-Physics 3980-6S)

測定装置：回折格子制御装置 (浜松ホトニクス C5094),

ストリークカメラ (浜松ホトニクス C4334)。

試料：液体、固体、粉末、薄膜

用途：時間分解発光減衰測定、時間分解発光スペクトル測定、蛍光半減期(寿命)解析、電子・エネルギー移動速度解析、蛍光共鳴エネルギー移動 (FRET) 解析、蛍光異方性解析など

仕様：励起波長 ~ 400 nm、パルス幅 ~ 100 fs、検出波長領域 $400 - 800$ nm、検出時間分解能 2×10^{-12} 秒 $\sim 10^{-6}$ 秒

【機器概要】

フェムト秒チタンサファイア パルスレーザー光 [波長約 400 nm ($1 \text{ nm} = 1 \times 10^{-9}$ m)、パルス幅約 100 fs ($1 \text{ fs} = 1 \times 10^{-15}$ s)] を照射し、試料から出る発光を励起波長 (波長約 400 nm) から 800 nm の間の多波長 ($35 \sim 130$ nm の領域) マルチチャンネルで高速 (2×10^{-12} 秒 $\sim 10^{-6}$ 秒間隔) に測定し、測定データをコンピュータに転送する。発光強度の時間変化をコンピュータで解析することにより、サンプルの発光の半減期を求めることができる。発光スペクトルも同時に測定し、 $10^{-9} \sim 10^{-6}$ 秒オーダーのスペクトルの時間変化も得られ、発光強度の時間・波長依存性の 3 次元図も作成できる。発光減衰は通常単一指数関数で再現できるが、単一指数関数でない減衰の場合でも、コンピュータで解析することにより反応速度定数などのパラメーターを得ることができる。例えば発光減衰の解析から得られた蛍光体から受容体へのエネルギーや電子の移動速度から、蛍光体・受容体間距離を明らかにすることもできる。また、蛍光分子環境の変化 (蛍光体周辺の微視的粘度等の微視的環境) や光化学反応により生成する分子による発光スペクトルの時間変化も観測可能である。液体のサンプルだけでなく、粉末や固体サンプルでの時間分解発光スペクトルおよび発光減衰測定が可能である。



E S R 電子スピン共鳴測定装置

パルス電子スピン共鳴測定装置（日本電子） PX-2300

Xバンド (9GHz), Qバンド (26GHz) における連続波電子スピン共鳴測定
パルス電子スピン共鳴測定（現在故障中）

測定温度 4 – 473 K （Xバンド及びパルス E S R 測定）
室温のみ （Qバンド）

【機器概要】

磁場中に置かれた不対電子が、ゼーマンエネルギー分裂に相当するエネルギーのマイクロ波を吸収する（電子スピン共鳴）ことを利用して、物質中の不対電子を測定する装置である。

2017年度にマイクロ波ユニットが最新のタイプに更新されたため、現状で、最新の電子スピン共鳴測定装置と同等の感度を実現している。

不対電子の分光因子であるg値や、不対電子のまわりに存在する、磁気モーメントをもつ原子核による超微細構造などを手がかりにして、ラジカルの種類を特定し、その量を測定できる。この測定手法によって、次のような研究が行われてきている。

- (1) 反応性の高い有機ラジカルの生体への影響、また体内のこうしたラジカルを消去する物質を調べる。
- (2) 結晶中の常磁性格子欠陥の構造を調べる。
- (3) 常磁性格子欠陥が放射線によって生成することを利用して、歯などの生体試料の過去の被曝線量を計測して事故被曝線量を求める。
- (4) 石英、重晶石などの鉱物に生成する常磁性格子欠陥の量から、自然放射線による被曝線量を求め、地質学的、人類学的試料の年代を求める。
- (5) 石英にみられる常磁性格子欠陥を「指紋」として用いて、風送堆積物、河川堆積物などの供給起源の推定、堆積層の同定などを行う。こうした情報を元に、気候の時間的変動の議論を行う。
- (6) 錯体の構造決定を行う。

粉末試料の場合、標準の石英試料管に入れて測定するが、ゴニオメータ（一軸）による単結晶の測定、特殊セルを用いることによって水溶液の測定も可能である。

【研究実績】

2023年度（令和5年度）発表論文

S. Toyoda, K. Inoue, I. Yamaguchi, M. Hoshi, S. Hirota, T. Oka, T. Shimazaki, H. Mizuno, A. Tani, H. Yasuda, C. A. B. Gonzales, K. Okutsu, A. Takahashi, N. Tanaka, A. Todaka (2023) Interlaboratory comparison of EPR tooth enamel dosimetry with investigations of the dose responses of the standard samples, *Radiation Protection Dosimetry*, 199, 1557-1564.
<https://doi.org/10.1093/rpd/ncad150>.

2024年度（令和6年度）発表論文

N. Obata, S. Toyoda (2025), Thermal stability of the bleachable and unbleachable components of the ESR signals in sedimentary quartz, *Radiation Measurements*, 181, 107380.

<https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2025.107380>

N. Obata and S. Toyoda (2025) Thermal stability of the ESR signals of the Al and Ti-Li centers in quartz of tephra, *Radiation Measurements*, 180, 107327.

<https://doi.org/10.1016/j.radmeas.2024.107327>

岡田夏蓮, 鶴田彩音, 豊田新, 高田将志 (2024) 火山灰土の風送塵石英の ESR 分析による後期更新世～完新世の急激な気候変動検出の可能性, 岡山理科大学紀要, 60A, 87-93.

MPMS 磁気特性測定装置（高感度磁化率測定装置）

米国 Quantum Design 社製 MPMS-XL5

印加磁場範囲 -50 kOe～+50 kOe (-5T～+5T)

温度可変範囲 1.9 K～400 K (300 K～800 K 高温炉使用時)

相対感度： $2 \times 10^{-7} \text{emu}$ ($2 \times 10^{-10} \text{Am}^2 @ 50 \text{kOe}$)； 最大測定値： $\pm 5 \text{emu}$

RSO 測定， 連続温度スイープ測定

ヘリウムガス再凝縮装置(EverCool)による自動液化運転

【機器概要】

MPMS は、液体ヘリウムを使用して SQUID（量子干渉磁束計）と超伝導マグネットを組み合わせた万能型の磁気特性測定装置である。

印加磁場発生に超伝導マグネットを用いており、最大 $\pm 50 \text{kOe}$ ($\pm 5 \text{T}$) までの直流磁場を印加することができる。また、ヘリウムガス雰囲気中で試料空間の温度を 1.9 K から 400 K の範囲で変えることができるほ

か、オプションの高温用オープンを組み込めば、300 K から 800 K の範囲での加熱測定が可能である。このような広い条件下で、SQUID を用いることで磁化（磁化率）、磁気ヒステリシス特性やそれらの温度変化を極めて高感度 ($\sim 10^{-7} \text{emu} = 10^{-10} \text{Am}^2$) で測定できる。

これらの特徴により、次項に示すように広い分野の多種類の測定を極低温までで行うことができる。本機器は、磁性・物性科学を含め広い科学分野では必要不可欠な機器である。

本学の MPMS は 2004 年に導入され、上記の特徴を活かして無機化学、物性物理、磁性材料、超伝導、環境・岩石磁気などの広い分野で利用されてきた。さらに、汎用端子群を付けたプローブを使用して、強磁場・極低温下での磁性以外の物性を測定する研究も行われ、成果を上げている。液体ヘリウム槽内で蒸発したヘリウムガスは冷却器（EverCool）によって自動的に再液化され、サンプルスペースの冷却などで失った液体ヘリウムも常温のガスボンベから液化充填できるため、少なからぬロスが発生するトランスファーを定期的に行う必要がある従来の機器と比べてもヘリウムの使用量は著しく低くなっている。また、空の状態から完全にガスの液化充填だけで液体ヘリウムを賄うこともでき、事実上の液体ヘリウムフリーな運用も行える。昨今のヘリウム供給事情では、供給不足と価格高騰のせいで多くの機関で液体ヘリウムを使用する機器の運用に問題を抱えているが、本機はヘリウムガスボンベの価格上昇による運用コストの上昇はあるものの、安定に運用されている。また、運用開始から 20 年経っているが、導入時のカタログスペックを維持したまま高感度で磁化



の測定を行えており、総合機器センター設置機器の中でも使用時間の長い機器でもある。

【使用研究分野】

- 磁性物理全般・・・強磁性、温度による転移等
- 低温物性、強磁場下の物性物理・・・強磁場低温化の電気伝導率等
- 材料・超伝導・・・超伝導転移（完全反磁性）の確認、保磁力・残留磁化の測定等
- 無機化学・・・金属の価数測定等
- 岩石磁気・環境磁気・考古学・・・含有強磁性鉱物の同定、鉱物の磁性の測定等

【研究成果】（2023-24 年度）

（論文等）

Hatakeyama, T., Tema, E., Rock magnetic investigation of two Japanese ceramic coffins: Insights on their magnetic mineralogy and firing temperature, *Bull. Inst. Front. Sci. Tech., Okayama U. Sci.*, 6, 15-20 (2024)

Tema, E., Hatakeyama, T., Ferrara, E., Davit, P., Polymeris, G.S., Mitsumoto, J., Matsumoto, N., Insights on the firing temperature of ancient ceramic coffins through a multi-analytical approach: The case of the Sada Nishizuka Kofun, *J. Cultural Heritage*, 66, 265-270 <https://doi.org/10.1016/j.culher.2023.11.022> (2024)

Kato, C., Ohno, M., Hatakeyama, T., Yamada, Y., Honda, F., Shimada, K., Nagase, T., Totsuka-Shiiki, S., Kuwahara, Y., Ishibashi, J., Low-temperature magnetic behavior of isocubanite from seafloor hydrothermal deposits in the Okinawa Trough, *Phys. Chem. Min.*, 51, 5, <https://doi.org/10.1007/s00269-023-01264-3> (2024)

Uchida, T., Hashimoto, Y., Yamamoto, Y., Hatakeyama, T., Exothermic events in a fossil seismogenic fault acquiring thermoviscous remanent magnetization in an exhumed accretionary complex, *Tectonophysics*, 871, 230177, <https://doi.org/10.1016/j.tecto.2023.230177> (2024)

畠山唯達, 加藤千恵, MPMS を使用した岩石磁気学的測定, *岡山理科大学フロンティア理工学研究所研究報告*, 5, 39-43 (2023)

（学会等発表）

Uchida, T., Hashimoto, Y., Yamamoto, Y., Hatakeyama, T., The secondary magnetization indicating exothermic event in the fossil seismic fault, *American Geophysical Union 2023 Fall Meeting*, T23C-0266, サンフランシスコ&オンライン, 2023 年 12 月 11~15 日, (2023)

加藤千恵, 畠山唯達, 足立達朗, 被熱による粘土~土器中の磁性鉱物の生成と変化について (1) - 復元窯焼成実験と段階熱磁気分析による逐次観察から -, *地球電磁気・地球惑星圏学会 2023 年秋季大会*, R004-P09, 東北大学&オンライン, 2023 年 9 月 23~27 日, (2023)

畠山唯達, 加藤千恵, 足立達朗, 熱による粘土~土器中の磁性鉱物の生成と変化について(2) - 最高到達温度と生成磁性鉱物の関係性 -, *地球電磁気・地球惑星圏学会 2023 年秋季大会*, R004-P10, 東北大学&オンライン, 2023 年 9 月 23~27 日, (2023)

Tema, E., Hatakeyama, T., Ferrara, E., Davit, P., Polymeris, G.S., Mitsumoto, J., Matsumoto, N., Rock magnetism for investigating the firing temperature of ancient ceramic artifacts: The case of the Sada Nishizuka coffin, Japan, *European Geoscience Union General Assembly 2023*, EGU23-15328, ウィーン&オンライン, 2023 年 4 月 23~27 日, (2023)

SEM Scanning Electron Microscope (走査電子顕微鏡)

【機器概要】

JEOL (日本電子)社製 JSM6490

倍率 ~30万倍

画像モード 二次電子像、反射電子像

試料ステージ: X 125mm, Y 100mm, Z 80mm

付属装置: エネルギー分散型X線分析装置(EDS), 結晶方位解析装置(EBSD)

【機器紹介】

本装置は、固体試料の表面を拡大してその構造を観察する装置で、金属、無機、有機物質試料のいずれも観察可能である。観察には2種類の画像を用いることができる。試料の表面形態を詳しく観察するときには、二次電子像を用い、本装置を用いた観察倍率は数千倍から数万倍である。金属材料を観察するときは、通常特別な処理を施さずそのまま観察するが、無機物質と有機物質については、電導性がないため、試料に導電性を付すために、観察に先だって炭素または金等で蒸着処理を行う必要がある。また、形態観察をしながらEDSを用いると、微細な構造を観察しながら、観察場所の元素の種類を分析(定性分析)したり、観察面が平滑であれば、元素の濃度分布の測定を行なうことができる。蒸着を行なう必要がある試料については、EDS観察の際には、炭素を蒸着する。また、前もって付属の検出器に液体窒素を補給する必要がある。二次電子を用いた観察の他に、反射電子を用いた観察も可能である。反射電子像には、試料表面の形態の情報とともに観察視野にある元素の種類の情報も含まれているので、元素分布の確認には極めて有効な像である。本装置には、大型試料の分析が可能な試料室を備えている(図2)。二次電子像用と反射電子像用の検出器がそれぞれ装置内に組み込まれており、画像の切り替えは極めて容易である。また、金属などの表面が平滑で結晶



図1 走査型電子顕微鏡・JSM-6490の外観

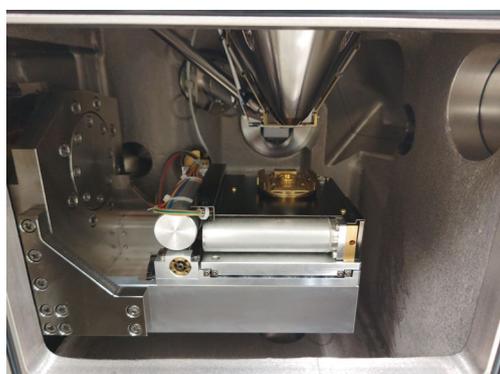


図2 JSM-6490が有する大型試料室

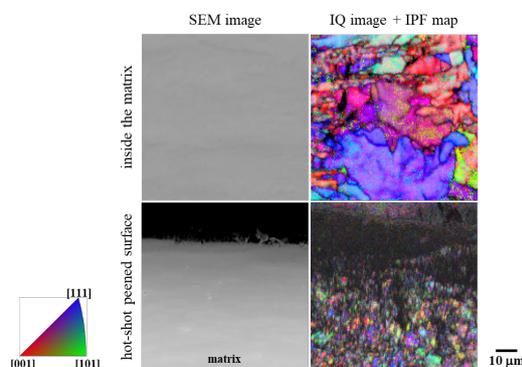


図3 EBSDによる金属試料の測定例³

質の試料については、観察部分に生成している結晶の種類と方位や大きさを、結晶方位解析装置(EBSD)を用いて決定することが出来る(図3)。このときは、EDSでまず観察したい部分の元素組成を決定し、さらにEBSDを用いることにより、結晶の種類と配向方位、大きさを決定する。本装置の特色は操作性が良いことで、試料表面の形態観察のみであれば、初心者でも2日程度の講習で数千倍の倍率の像を簡単に得ることが出来る。形態観察の方法を修得したのち、さらに2日程度の講習でEDSによる元素分布観察を行なうことができる。

【研究業績】

1. S. Noda, **Y. Sato**, T. Hasegawa, M. Kakihana, and S. Yin, "Relationship between the bandgap energy and photoluminescence properties of Pr³⁺-activated complex perovskite oxides by cation-nitrogen substitution", *New J. Chem.* **48** (2024) 12912.
2. **Y. Sato**, J. Odahara, R. Yanamoto, S. Noda, T. Hasegawa, S. Yin, J. Jia, M. Kakihana, "Control of the emission and excitation energies in Pr³⁺-activated perovskite oxide-oxynitrides by bandgap engineering", *Chem. Mater.* **36** (2024) 313.
3. **竹村明洋**, 寺野元規, 三宅大暉, "塑性加工と熱処理が組織制御および局所合金化に及ぼす影響:熱間ショットピーニングの場合", *鉄と鋼* **110** (2024) 1021.
4. **T. Niihara**, Y. Tsuduki, K. Misawa, T. Yokoyama, S. Yoneda, "Petrology and mineralogy of the Beardsley H5 chondrite: Implications for impact melting", *LPSC54* (2023) #2052.

極微小単結晶 X 線構造解析装置 (株式会社 Rigaku)

【装置概要】

高輝度微小焦点 X 線発生装置
(デュアルターゲット搭載 Mo および Cu)
分解能可変多層膜ミラー
ゴニオメーター部
高感度 CCD X 線検出器
試料吹付式温度調整装置
制御解析システム



図1 装置内部全景

【装置紹介】

本装置は、試料となる単結晶に X 線を照射し、その回折 X 線の強度分布を測定・解析することにより、結晶中における原子配列や分子構造を高精度で決定するための装置である(図1)。ゴニオメーターヘッド上にセットされたピンの先端に単結晶を固定して X 線を照射する(図2)。

結晶構造解析は、物質の性質や機能を原子レベルで理解するための基盤的手法であり、例えばエネルギー材料、環境調和型材料、医薬品、資源循環材料、さらには情報技術分野等における機能性分子開発など、幅広い分野の研究において不可欠である。

これらの新規材料の設計・開発においては、得られた化合物の構造が明確に決定されていることが、物性発現機構の解明や機能最適化の観点から極めて重要な情報となる。

本装置の特徴の一つは、非常に高強度の X 線を発生できる点にある。一般に、結晶が微小になるほど回折 X 線の強度は著しく弱くなるが、本装置では高輝度 X 線源を用いることにより、極めて微小な単結晶からの回折 X 線についても高精度で測定することが可能となる。

さらに、本装置では、X 線を効率的に集光する多層膜集光ミラーと、高感度かつ高速読み出しが可能な CCD 方式二次元 X 線検出器を組み合わせている。多層膜ミラーにより X 線を高効率で集光させることで、試料位置における X 線強度を飛躍的に高めることができる。また、二次元検出器を用いることで、多数の回折スポットを同時に取得でき、測定時間の短縮とデータ精度の向上

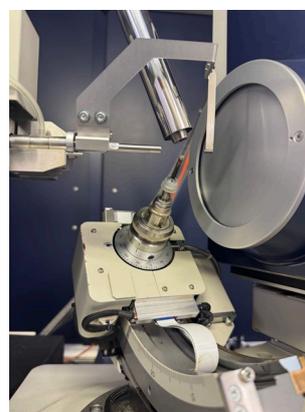


図2 ゴニオメーターヘッド

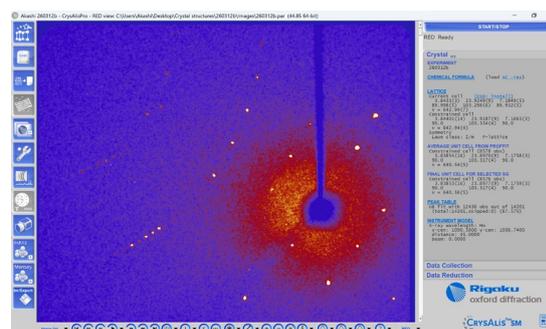


図3 CCD 方式二次元 X 線検出器で記録した回折スポット

を両立している。これにより、極めて弱い回折信号であっても十分な統計精度を確保しつつ測定することが可能である(図3)。

本装置には吹付式温度調整装置が装備されている。この装置は、空気中から窒素ガスを取り出し、低温窒素ガスを生成するものである。この低温窒素ガスを試料に吹き付けることにより、試料を約-180℃まで冷却しながら測定を行うことができる。低温環境下での測定は、結晶中の分子の熱振動を抑制し、原子位置の不確かさを低減することで、より高精度な構造解析を可能にする。また、温度変化に伴う構造変化や相転移現象の観測にも有効であり、物質の機能発現機構の理解に重要な知見を提供する。

本装置で取得した回折データは、専用の構造解析プログラムにより処理・解析される。そのためデータの処理システムも整備されており、測定から解析までを一貫して効率的に実施できる環境が構築されている。良質な単結晶が得られた場合には、測定開始から数時間程度で結晶構造を決定することが可能であり、迅速なフィードバックにより研究の効率化に大きく寄与する。

【研究業績】

1. A. Shimizu, S. Toyota, T. Iwanaga,*
Synthesis and Structures of 9,9'-Bianthryl-based Cyclic Dimer and Dinaphtho[c,g]carbazole via Oxidative Coupling
Asian J. Org. Chem. **2025**, 14(4), e202400748.
2. A. Shimizu, T. Iwanaga,*
Structural Diversity in Scholl Reactions of a Nitrogen-Bridged 1-Anthryl Dimer: Formation of Dinaphtho[a,i]carbazole and Higher Oligomers
Bull. Chem. Soc. Jpn. **2025**, 98(11), uoaf100.
3. H. Watanabe, T. Sakami, A. Iwakura, Y. Nakashima, M. Nishinaka, H. Morimoto, S. Nakashima, Y. Okuda, T. Iwanaga, H. Akashi, A. Orita*,
Modular Synthesis of Substituted [n]Helicenes (n = 5–7) Starting from Arylmethyl Sulfone and Arylene Dialdehyde: Aldol-Type Condensation, Photocyclization, and Desulfonylative Arylation
Click to copy article link
Journal of Organic Chemistry (2025), 90(26), 9002-9013.
4. T. Sakami, H. Watanabe, T. Sato, Y. Okuda, K. Wakamatsu, H. Akashi, A. Orita*,
Synthesis and crystal structure of 5,10-bis(phenylsulfonyl)tetrahydrodibenzopentalene
Acta Crystallographica, Section E: Crystallographic Communications (2025), 81(2), 172-176.

飛行時間型質量分析装置 (Bruker autoflex TOF/TOF)

【機器概要】

ブルカー・ダルトニクス社製 Autoflex Speed MALDI TOF/TOF

レーザー：SmartbeamII 搭載（長寿命 10 億ショット・高周波数 1000Hz）

高解像度（10～100 μ m）イメージングに対応

4 GHz FlashDetector（分解能 26,000 以上）

付属装置：TLC-MALDI, NALDI, バイオイメージング対応

【機器紹介】

本装置には、プロテオミクスなどの生物に関連する研究に必要なタンパク質のフラグメンテーション解析、合成高分子の分子量測定や末端解析、有機合成に有用な TLC-MS システムが組み込まれており、幅広い分野の研究をサポートできます。また、生体組織切片を直接分析し、分子量とその位置情報を得ることによるバイオマーカー検索や、薬剤を投与した組織を使用し、その動態を観測するイメージング分析も簡単に行うことができます。

また搭載しているレーザーは安定な長寿命・高周波数の最新式レーザーであり、これまで標準的に利用されてきた窒素型または YAG レーザーと比べて、サンプル消費量の少ないマイルドな変動ビームプロファイルを実現できます。様々なマトリックスやサンプル調整法に対して優れたパフォーマンスを発揮することができ、高分解能の Detector を搭載しているので短い時間で高感度に測定することができます。



【研究業績】

学術論文（すべて査読付き）

令和5年度

1. Synthesis, optical properties and crystal structure of (E,E)-1,3-(3,4:9,10-dibenzododeca-1,11-diene-5,7-diyne-1,12-diyl)benzene
H. Watanabe, T. Sato, M. Sumita, M. Shiroyama, D. Sugawara, T. Tokuyama, Y. Okuda, K. Wakamatsu, H. Akashi, A. Orita*, *Acta Cryst.* **2023**, *E79*, 757–761.
2. Effective synthesis of 1,4-diarylbutadienes via reductive desulfonylation of 1,3-butadienyl sulfones by proper choice of regioisomeric π -expanded pyrene photocatalysts
H. Watanabe, T. Sato, M. Sumita, M. Shiroyama, D. Sugawara, T. Tokuyama, Y. Okuda, K. Wakamatsu, A. Orita*, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **2024**, *97*, uoad013.
3. Synthesis and Photophysical Properties of Anthracene Bisimide–Butadiynylene Linear Dimer and Trimer
T. Iwanaga*, K. Tanaka, K. Kawano, N. Yamashita, T. Ishikawa, S. Toyota, *Chem. Lett.* **2023**, *52*(4), 233–236.

令和6年度

1. Synthesis and crystal structure of 5,10-di(phenylsulfonyl)-tetrahydrodibenzopentalene
T. Sakami, H. Watanabe, T. Sato, Y. Okuda, K. Wakamatsu, H. Akashi, A. Orita,* *Acta Cryst.*, **2025**, *E81*(2), 172–176.
2. Synthesis of (Z)-Eneidyne via Stereoinvertive Nucleophilic Substitution of (E)-Sulfonylethenes with Arylethynide, and Their Aggregation-Induced Optical Properties
Y. Akagi, H. Watanabe, T. Sakami, S. Furumatsu, S. Yamada, R. Maki, Y. Okuda, H. Akashi, K. Wakamatsu, Y. Kusano, A. Orita,* *J. Org. Chem.*, **2024**, *89*(23), 17122–17132.
3. Chemodivergent Synthesis of Polycyclic Aromatic Diarylamines and Carbazoles by Thermal/Photochemical Process-Controlled Dephosphinylation Functionalizations of Amino(phosphiny)arenes
Y. Okuda, T. Sato, S. Takebe, M. Mori, M. Fujimoto, K. Masuda, T. Sabato, K. Wakamatsu, H. Akashi, A. Orita,* *J. Org. Chem.*, **2024**, *89*(11), 7747–7757.
4. Synthesis and Electronic Properties of Donor–Acceptor Linear Arrays Comprising Anthracene Bisimide with Butadiynylene Spacers
T. Iwanaga*, K. Tanaka, K. Kawano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2024**, *97*(4), uoae031.

電子プローブマイクロアナライザ (EPMA)

日本電子 JXA-8230

性能：分析元素範囲 WDS：(Be)*1/B~U, EDS：B~U

X 線分光範囲 WDS 分光範囲：0.087~9.3nm,

EDS エネルギーレンジ：20keV

加速電圧 0.2~30kV

最大倍率 30 万倍

二次電子分解能 6nm

凹凸像、組成像



【機器概要】

本装置 (EPMA) は電子線発生部分 (タングステンフィラメント)、電子線加速・収束レンズ、および X 線・電子線検出器類から構成されています。X 線検出器として 5 台の波長分散型 X 線分光器および 1 台のエネルギー分散型 X 線分光器を備えており、ホウ素からウランまでさまざまな元素を 50~100ppm を下限とする検出感度で高精度な定量分析が可能です。また、二次元マッピングを行うことができ、元素の分布状態を見ることができます。そのほか本装置は二次電子検出器および反射電子検出器を備えており、通常の SEM (scanning electron microscope) 像、組成像を観察しながら分析をすることが可能です。

分析法について簡単に示します。加速した電子線を物質に照射すると、試料との相互作用で種々の信号が発生します。このうち EPMA では特性 X 線のスペクトルに注目し、電子線が照射されている微小領域 (5-20 μm^3 程度) の構成元素の定性分析および定量分析が可能です。EPMA は特性 X 線の波長と強度の情報を含むスペクトルを測定することによって分析を行い、その測定には上述した 2 種類の X 線分光器が利用されます。1 つは波長分散型の分光器で WDS (Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer) と呼ばれ、特性 X 線を分光結晶で分光し、その波長と強度から試料中の元素とその濃度を決定し、高精度の定量分析に適しています。もう一つはエネルギー分散型の分光器で、EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) と呼ばれ、入射した特性 X 線を液体窒素で冷却した Li ドープの Si 半導体検出器で検出し、そのエネルギーと強度から試料を構成する元素と濃度を調べるもので、迅速に定性・定量分析を行えます。

分析できる試料は、固体 (半導体、金属材料、鉱物、セラミック、ガラスなど) で、ほぼ非破壊で分析することができます。ただし、これらの試料表面は鏡面研磨されている必要があります。導電性のない試料については事前に炭素などを蒸着しておく必要があります。位置再現性がよいので分析位置をプリセットし分析条件を決めれば、多数の分析操作をワークステーションから自動で行い大量の定量分析を高速で実行し、分析データを収集・処理することができます。

【研究業績】

1. 中川, 恵., 伊藤, 吾., 中井, 学., 松浦, 洋., 中井, 賢. & 金谷, 輝. (2023). Al-Cu-Mg 系合金の時効組織と疲労亀裂発生. 軽金属 73, 622-627.
2. Sawada, Y., Uno, K., Sakai, T. & Hyodo, H. (2023). A solidified lava lake in an explosion crater within granitic basement, SW Japan. *Bulletin of Volcanology* 85, 26.
3. Takeshita, T., Imayama, T., Ando, M., Kimura, Y. & Python, M. (2023). Pressure–temperature paths of tectonic blocks in mélangé: Recording thermal evolution of a subduction channel at an initial stage of subduction. *Journal of Metamorphic Geology* 41, 787-816.
4. Arao, M., Imayama, T., Sawada, Y., Yagi, K., Siddiqu, R. H. & Dutta, D. (2025). Magmatic and metamorphic evolution of the Late Cretaceous Muslim Bagh Ophiolite, western Pakistan: implications for ridge subduction after subduction initiation. *International Geology Review*, 1-18.
5. Phukon, P., Hussain, M. S., Imayama, T., Wang, J.-M., Aoki, K. & Behera, S. (2025). Quantifying the partial melting of Himalayan Metamorphic core in Eastern Himalaya: implications for crustal rheology. *Contributions to Mineralogy and Petrology* 180, 11.

核磁気共鳴装置 (NMR JNM-ECS400) (令和6年6月利用停止)

【機器概要】 日本電子社製 JNM-ECS400
基準磁場：9.4T
基準周波数 ^1H 400MHz, ^{13}C 100 MHz
付属装置：低温測定用デュアー

【機器紹介】

本装置では、有機化合物の構造解析を行うことができます。炭素や水素の化学的環境や位置関係のみならず、分子の動的な情報も得られるため広く分子レベルでの研究において必須の機器となっています。一次元、二次元、多核(^{15}N ~ ^{31}P)NMR の測定が可能であるため、多様な分野の研究をサポートすることができます。

高品位なスペクトルを得るために必要な高い安定度を保つように、RF 発生回路や NMR ロックなどデジタル化が有効なすべての回路のデジタル化を実現しています。このため、溶媒信号消去や差スペクトルの測定にも威力を発揮することができます。また高感度オートチューンプローブを搭載しており、感度向上による測定の迅速化を実現しております。分光計制御とデータ処理ができる一体型のソフトウェア DELTA は、直感的に使用できるインターフェイスであり、標準化されたグラジエントシムと組み合わせることで、常に最良の分解能で自動測定が簡単にできます。



【研究業績】

学術論文 (すべて査読付き)

令和5年度

1. Synthesis and Photophysical Properties of Anthracene Bisimide–Butadiynylene Linear Dimer and Trimer, T. Iwanaga,* K. Tanaka, K. Kawano, N. Yamashita, T. Ishikawa, S. Toyota, *Chem. Lett.* **2023**, 52(4), 233-236.
2. Synthesis of diaza[1.1.1] and [1.1.1.1] paracyclophanes by Smiles rearrangement, H.

- Takemura,* M. Wakamatsu, H. Murakami, T. Iwanaga, K. Sako, *Tetrahedron Lett.* **2023**, *130*, 154762.
- Synthesis, optical properties and crystal structure of (*E,E*)-1,3-(3,4:9,10-dibenzododeca-1,11-diene-5,7-diyne-1,12-diyl)benzene, H. Watanabe, T. Sato, M. Sumita, M. Shiroyama, D. Sugawara, T. Tokuyama, Y. Okuda, K. Wakamatsu, H. Akashi, A. Orita,* *Acta Cryst.* **2023**, *E79*, 757–761.
 - A. Nakano, V. S. Raut, N. Asao, A. Ando, K. Fujisawa, H. Higashimura, Enzyme-inspired catalysts with high activity and selectivity for oxidative polymerization of 2-phenylphenol, *Catal. Sci. Technol.* **2023**, *13*, 4968–4977.

令和6年度以降

- Synthesis and Electronic Properties of Donor–Acceptor Linear Arrays Comprising Anthracene Bisimide with Butadiynylene Spacers, T. Iwanaga,* K. Tanaka, K. Kawano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2024**, *97*(4), uoae031.
- Chemodivergent Synthesis of Polycyclic Aromatic Diarylamines and Carbazoles by Thermal/Photochemical Process-Controlled Dephosphinylation Functionalizations of Amino(phosphinyl)arenes, Y. Okuda, T. Sato, S. Takebe, M. Mori, M. Fujimoto, K. Masuda, T. Sabato, K. Wakamatsu, H. Akashi, A. Orita,* *J. Org. Chem.* **2024**, *89*, 7747–7757.
- Synthesis and Structures of 9,9'-Bianthryl-based Cyclic Dimer and Dinaphtho[c,g]carbazole via Oxidative Coupling, A. Shimizu, S. Toyota, T. Iwanaga,* *Asian J. Org. Chem.* **2025**, *14*(4), e202400748.
- Cryptoicacids A and B, benzene-containing polyketides, and cyclocryptamide, a modified diketopiperazine, from an actinomycete of the genus *Cryptosporangium*, M. J. Nime, H. Yamamura, M. Hayakawa, N. Matsuura, N. Oku, Y. Igarashi, *J. Antibiot (Tokyo)*, **2025**, *78*, 141–148.
- Modular Synthesis of Substituted [n]Helicenes (n = 5–7) Starting from Arylmethyl Sulfone and Arylene Dialdehyde: Aldol-Type Condensation, Photocyclization, and Desulfonylation Arylation, H. Watanabe, T. Sakami, A. Iwakura, Y. Nakashima, M. Nishinaka, H. Morimoto, S. Nakashima, Y. Okuda, T. Iwanaga, H. Akashi, A. Orita,* *J. Org. Chem.* **2025**, *90*, 9002–9013.
- A. Nakano, T. Oshima, V. S. Raut, N. Asao, M. Nakamura, K. Wakamatsu, H. Higashimura, Specific Selectivity of Enzyme-Model Catalyst for a Direct Synthesis of Poly(ethynyl-substituted arylene oxide) via Oxidative Polymerization, *Journal of Polymer Science*, **2025**, *63*, 2299–2307.
- Synthesis and Structures of 9,9'-Bianthryl-based Cyclic Dimer and Dinaphtho[c,g]carbazole via Oxidative Coupling, A. Shimizu, S. Toyota, T. Iwanaga,* *Asian J. Org. Chem.* **2025**, *14*(4), e202400748. (他8報)

Thermo-Nicolet 顕微赤外分光装置・顕微レーザーラマン分光装置

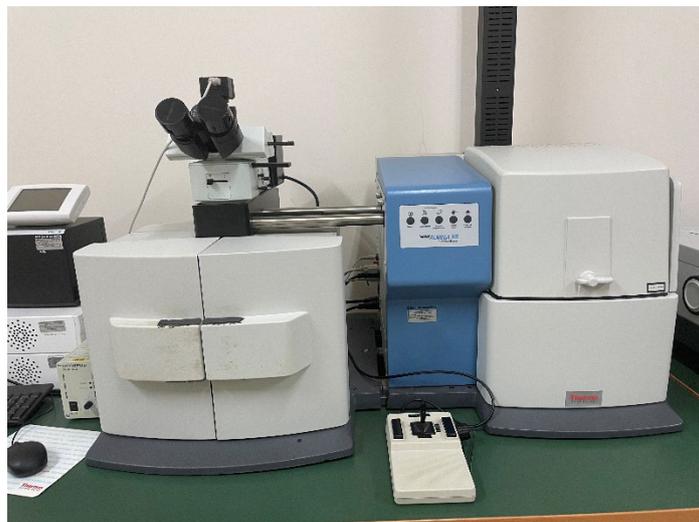
○顕微赤外分光装置

- Thermo-Nicolet 製 iS50 FT-IR 赤外分光器 + Continuum 赤外顕微鏡
測定波数範囲：20～27000 cm^{-1} (光源，ビームスプリッター，検出器に依存)
搭載検出器：DTGS
- Continuum 赤外顕微鏡: 検出器：MCT-A ($\sim 650 \text{cm}^{-1}$) 反射対物鏡：15x
オプション：micro-ATR，自動マッピングステージ



○顕微レーザーラマン装置

- Thermo-Nicolet 製 Almega XR 顕微レーザーラマン
励起光源：532 nm, 633 nm
空間分解能： $\sim 1 \mu\text{m}$
オプション：自動マッピングステージ，顕微鏡用冷却加熱ステージ



装置の概要

分子や固体結晶における原子は結合環境で決定される振動数で振動している。その値は 3000 cm⁻¹ 程度以下のエネルギーの光波長領域に現れるので、この波長領域の光吸収や反射、ラマン散乱の解析によって物質の局所構造を解析することができる。吸収や反射は共鳴吸収が直接関与するためこれらを観測する赤外分光では強い信号を得ることができる。一方、後者は散乱光に含まれる微弱信号であり検出に難しさがあつたが、レーザーとフィルターの技術的な進歩により観測感度が飛躍的に向上したため、今日では広く利用されるようになってきている。

顕微赤外分光装置は、研究用フーリエ変換赤外分光器 (Nicolet iS50 FT-IR) と赤外顕微鏡 (Continuum FT-IR Microscope) で構成されている。微小試料測定に用いる赤外顕微鏡は、励起光位置を確認しながら分光測定を行うことができるなど市販装置の中でも最も操作性に優れたモデルと言える。光学スループットにも優れており、ATR や正反射測定による空間分割分析やそれらによるマッピング測定等、高度かつ便利な種々の測定を簡便に行うことができる。

顕微レーザーラマン装置は、高精度のフィルターで励起レーザーのレイリー光を除去することで高感度の信号検出を実現している。本装置では波長校正等の光学調整作業が自動化されているので未経験者でも容易に有効なデータを取得することが可能である。

両測定は相補的な情報を与えるため並行して行われることも多いが、ラマン分光は赤外分光で障害となる水分が問題とならないことやペレット形成等の準備が必要ないので測定が簡単である。試料が発光してしまう場合を除き、優先して試してみると良いだろう。特に、生体試料の *in vitro* 測定や岩石のような不均一試料の非破壊分析にはラマンが適している。一方、赤外スペクトルは発光性の試料にも適用可能であり、信号強度も強いので、気体試料や表面、混合試料中における含有量の少ない物質の検出・同定において決定的な役割を果たすことがある。両装置ともに同等の自動ステージが装備されておりスペクトルのマッピング測定が可能である。ただし、空間分解能は回折限界に支配されるため、赤外分光では 10 μ m 程度に制限される。より高い空間分解能での測定にはラマン分光装置の利用を推奨する。

・研究実績 (2023 年度、2024 年度)

1. S. Takechi, T. Oshima, A. Nakano, H. Higashimura, Enzyme Model-Catalyzed Oxidative Polymerization of 5-Cyano-2-methoxyphenol, a New Phenolic Monomer with Cyano Substituent, *Chem. Lett.*, 2024, 53, upae007.
2. A. Nakano, V. S. Raut, N. Asao, A. Ando, K. Fujisawa, H. Higashimura, Enzyme-inspired catalysts with high activity and selectivity for oxidative polymerization of 2-phenylphenol, *Catal. Sci. Technol.* 2023, 13, 4968–4977

超分解能電界放出型走査電子顕微鏡

概要

日立 SU8010 は、冷陰極電界放出型電子銃を搭載した走査型電子顕微鏡 (FE-SEM) です。本装置はセミインレンズタイプで Upper/Lower の 2 つの二次電子検出器を搭載しており、試料から発生する二次電子、高角度散乱反射電子、低角度散乱反射電子を検出することで、目的に合わせた最適な高コントラストでの観察が行えます。また、標準装備されているリターディング機能により、低加速電圧 (100 V~) での超高分解能な試料極表面の観察が可能です。さらに、エネルギー分散 X 線検出器 (EDX) が搭載されており、試料の定性分析から更に半定量分析、面分析による元素分布の可視化などの分析を行うことができます。この超分解能 FE-SEM は、半導体などのエレクトロニクス分野や機能性材料分野、バイオテクノロジー分野等のナノテクノロジー分野において、試料表面の微細構造観察に大きく役立っています。



SU8010 (HITACHI 製) 外観

仕様

・分解能

1.0nm (加速電圧 15 kV WD = 4 mm 倍率 22 万倍)

1.3nm (照射電圧 1 kV WD = 1.5 mm 倍率 18 万倍 リターディングモード)

・倍率

高倍率モード : ×100 ~ × 800,000

低倍率モード : ×20 ~ × 2,000

• 電子工学系

電子銃： 冷陰極電界放出型電子銃
加速電圧： 0.5～30 kV (標準モード)
照射電圧： 0.1～1 kV (リターディングモード)
検出器： Upper / Lower 検出器 2 台
SE / BSE 信号可変方式 (Upper)

• 試料ステージ

可動範囲： X 移動 0 ～ 50 mm
Y 移動 0 ～ 50 mm
Z 移動 1.5 ～ 30 mm
傾斜 -5°～ +70°
回転 360°

試料サイズ： 最大 100 mm (直径)

• 画像表示

画像表示モード

ノーマル表示 (1,280×969)
縮小表示 (640×480)
調整用縮小表示 (320×240)

画像データ保存

保存画像サイズ (640×480, 1,280×960, 2,560×1,920, 5,120×3,840)

• 排気系

到達真空度

試料室 7×10⁻⁴Pa 以下
電子銃室 1×10⁻⁷Pa 以下 (IP1)
2×10⁻⁶Pa 以下 (IP2)
7×10⁻⁵Pa 以下 (IP3)

日本電子 透過型電子顕微鏡 JEM-1400

仕様：加速電圧 80 kV, 100 kV, 120 kV。

分解能 0.38 nm。最大倍率 120 万倍。

試料：ナノ粒子、金属材料、半導体、鉱物、セラミックス、および有機・生体物質試料や生物組織・細胞サンプルなど。

用途：TEM 像観察および電子線回折測定。

【機器概要】

ナノ・メートルサイズの観察が可能である(公称分解能 0.38 nm)。透過型電子顕微鏡であるため、顕微鏡像観察だけでなく、電子線回折による結晶構造解析も可能である。すなわち、ナノ・メートルサイズ領域の電子線回折により、微細領域での結晶構造および、その格子歪みなどを明らかにすることができる。金属固体結晶サンプルだけでなく、無機ナノ粒子を含む粉末サンプルや合成および天然高分子化合物等の透過型電子顕微鏡観察も可能である。また、染色法によりナノ・メートルオーダーのベシクル・リポソーム等の有機・生体物質からなる有機分子構造体や、生物組織・細胞サンプルの透過型電子顕微鏡観察も行なうことができる。加速電圧が最大で120 kV を低いため、サンプルの損傷が少ない状態で観測ができる。

TEM 本体・CCD カメラ・PC が一体となっているため、TEM 像観察や電子線回折などを PC 利用操作により簡便に行なうことができる。CCD カメラ搭載のため、かつてのように暗室でのフィルムの充填や現像の必要が無い。写真撮影はPC 操作によるマウスでのワンクリックで行え、時間・コストを要しない。また、撮影されたTEM 写真とスケール・バーはビットマップやTIFF 画像ファイルで保存され、簡単にUSB メモリ等に写真を移せ、撮影後すぐに写真の使用ができる。別途テキストファイルに撮影条件等に関して保存されている。TEM 初心者でも利用講習後、数回の使用で装置の起動、サンプル交換・写真撮影、装置の停止等を単独で行うことができる。

【研究実績】

○学会発表

・大橋 祐太・玉野 弘人・村合 大輝・竹崎 誠

塩基性環境下での没食子酸還元による陽イオン性界面活性剤保護雪片状金ナノ粒子合成

2024 年日本化学会中国四国支部大会 岡山大会 (岡山),
2024 年 11 月 他 1 篇

○論文発表

・没食子酸還元によるHTABr保護アーチン状および雪片状金ナノ粒子合成－保護剤・還元剤濃度およびpHの効果－
竹崎 誠・村合 大輝

岡山理科大学紀要論文, (2023), 59A, 35-41.



オリンパス FV3000 共焦点レーザー走査型顕微鏡



仕様

レーザーコンバイナー 405nm:50mW 488nm:20mW 561nm:20mW 640nm:40mW

スキャナー 銀コートガルバノメータスキャナーミラー2基

分光検出器 冷却 GaAsP 型フォトマルチプライヤー 2CH マルチアルカリ フォトマルチプライヤー 2CH,

顕微鏡 倒立型リサーチ顕微鏡 最小送りステップ 1 μm 電動ステージ・自動焦点維持機構

設置場所 : C3 号館 2 階 顕微鏡室

共焦点レーザー走査型顕微鏡 (Confocal Laser Scanning Microscope; CLSM) は、レーザー光源とピンホール光学系を組み合わせた高性能顕微鏡であり、焦点面外からの蛍光を排除することによって高精細かつ高コントラストな画像を取得できる。通常の広視野蛍光顕微鏡では、焦点面以外からの散乱光や蛍光が検出されるため、像の解像度やコントラストが大きく低下する。これに対し、CLSM ではピンホールを通過した焦点面の光のみを高感度検出器で収集するため、解像度、コントラストともに大幅に向上する点に特徴がある。さらに、本装置はレーザー光を二次元的に走査し、得られた信号をコンピューター上で再構築することにより、光学的断層像を生成することができる。この原理を発展させることで、試料内部の三次元構造を忠実に再現する三次元像の構築も可能となり、従来型蛍光顕微鏡では到達できなかった情報を提供する。

応用範囲も極めて広く、単一タンパク質や細胞レベルの動態解析にとどまらず、組織片や小動物といった複雑な生物試料の観察にも利用可能である。特に本装置は、生細胞や生きた組織のライブイメージングに必要とされる高感度かつ高速な撮像性能を備えている。生きた細胞では光退色や光毒性が実験の制約となるが、本装置では弱励起光条件下での高感

度観察を可能とし、光生物学的な影響を最小限に抑えつつ長時間のタイムラプス観察を行うことができる。その結果、細胞分裂や細胞極性の確立、シグナル伝達に伴う構造変化といった、動的かつ一過的な現象を高い時間分解能で追跡できる点が大きな利点である。

さらに、電動制御ステージと画像合成技術の組み合わせにより、観察視野を精密に連結することが可能であり、個体や組織スケールでの広範囲かつ高解像度の蛍光像を得ることができる。スペクトラルアンミキシング機能も搭載されており、蛍光分子のスペクトルが重複する場合でも信号を正確に分離できるため、多色蛍光標識を用いた細胞内局在解析に強力なツールとなる。これにより、複数のタンパク質や分子群の相互作用や空間配置を同時に解析することが可能となり、複雑な細胞内ネットワークの理解を大きく前進させる。

加えて、本機器は超解像度モードを搭載しており、従来の光学顕微鏡の回折限界を超える120 nmの空間分解能を達成している。この性能は、細胞骨格やオルガネラ構造といったサブセラーな階層の解析において特に有効であり、分子イメージング研究における重要な技術基盤となる。また、ライブイメージング用に開発されたシリコーン浸対物レンズを利用することで、従来困難であった組織深部における高解像度観察が可能となり、生体組織の内部構造をクリアに描出できる。このように、CLSM FV-3000は、基礎生物学から応用医学、さらには薬理学的評価まで、多様な研究領域において不可欠な観察手段を提供する高度な解析装置である。

【研究実績】

2023-2024 年度

Autolysin as a fibronectin receptor on the cell surface of *Clostridium perfringens*.

Aono R, Emi S, Okabe-Watanabe K, Nariya H, Matsunaga N, Hitsumoto Y, Katayama S.

Anaerobe. 2023 83:102769.

Investigation of physiological roles of UDP-glycosyltransferase UGT76F2 in auxin homeostasis through the TAA-YUCCA auxin biosynthesis pathway.

Harada M, Kubotsu T, Agui T, Dai X, Zhao Y, Kasahara H, Hayashi KI.

Biosci Biotechnol Biochem. 2024, 88(11):1326-1335.

核磁気共鳴装置 (NMR JNM-ECZ400S)

【機器概要】 日本電子社製 JNM-ECZ400S

基準磁場：9.4T

基準周波数 ^1H 400 MHz, ^{13}C 100 MHz

【機器紹介】

有機化合物の構造解析 一次元, 二次元, 多核 ($^{15}\text{N}\sim^{31}\text{P}$) NMR の測定が可能物質を磁場の中に置き, ラジオ波領域の電磁波を照射すると, 特定の波長が吸収されるが, その様子を詳細に解析し, 物質の構造に関する情報を得る。炭素や水素の化学的環境や位置関係のみならず, 分子の動的な情報も得られるため広く分子レベルでの研究において必須の機器となっている。構造を知りたい物質数ミリグラムを数ミリリットルの重水素化溶媒に溶かし, NMR サンプルチューブに入れて測定する。



業績

【論文業績】 令和6年度 (2024年度)

1. Synthesis and crystal structure of 5,10-di(phenylsulfonyl)-tetrahydrodibenzopentalene

T. Sakami, H. Watanabe, T. Sato, Y. Okuda, K. Wakamatsu, H. Akashi, A. Orita,*
Acta Crystallogr. E. **2025**, *E81*, 172-176.

2. Synthesis of (*Z*)-Enediynes via Stereoinvertive Nucleophilic Substitution of (*E*)-Sulfonylethenes with Arylethynide, and Their Aggregation-Induced Optical Properties

Y. Akagi, H. Watanabe, T. Sakami, S. Furumatsu, S. Yamada, R. Maki, Y. Okuda, H.

Akashi, K. Wakamatsu, Y. Kusano, A. Orita,* *J. Org. Chem.* **2024**, *89*, 17122-17132.

3. Chemodivergent Synthesis of Polycyclic Aromatic Diarylamines and Carbazoles by Thermal/Photochemical Process-Controlled Dephosphylation of Amino(phosphinyl)arenes

Y. Okuda, T. Sato, S. Takebe, M. Mori, M. Fujimoto, K. Masuda, T. Sabato, K. Wakamatsu, H. Akashi, A. Orita,* *J. Org. Chem.* **2024**, *89*, 7747-7757.

4. Synthesis, optical properties and crystal structure of (E,E)-1,3-(3,4:9,10-dibenzododeca-1,11-diene-5,7-diyne-1,12-diyl)benzene

H. Watanabe, T. Sato, M. Sumita, M. Shiroyama, D. Sugawara, T. Tokuyama, Y. Okuda, K. Wakamatsu, H. Akashi, A. Orita, *Acta Crystallogr. E.* **2023**, *E79*, 757-761.

5. Synthesis and Photophysical Properties of Anthracene Bisimide-Butadiynylene Linear Dimer and Trimer

T. Iwanaga,* K. Tanaka, K. Kawano, N. Yamashita, T. Ishikawa, S. Toyota, *Chem. Lett.* **2023**, *52*, 233-236.

6. Synthesis and Electronics of Donor-Acceptor Linear Arrays Comprising Anthracene Bisimide with Butadiynylene Spacers

T. Iwanaga,* K. Tanaka, K. Kawano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2024**, *97*, uoae031.

7. Synthesis and Structures of 9,9'-Bianthryl-based Cyclic Dimer and Dinaphtho[*c,g*]carbazole via Oxidative Coupling

A. Shimizu, S. Toyota, T. Iwanaga,* *Asian J. Org. Chem.* **2025**, *14*, e202400748.

8. Enzyme Model-Catalyzed Oxidative Polymerization of 5-Cyano-2-methoxyphenol, a New Phenolic Monomer with Cyano Substituent.

S. Takechi, T. Oshima, A. Nakano, H. Higashimura, *Chem. Lett.* **2024**, *53*, upae007.

9. Enzyme-inspired catalysts with high activity and selectivity for oxidative polymerization of 2-phenylphenol.

A. Nakano, V. S. Raut, N. Asao, A. Ando, K. Fujisawa, H. Higashimura, *Catal. Sci. Technol.* **2023**, *13*, 4968-4977.

日本電子(株)製 電界放出形電子顕微鏡 (JEM-2800)

従来の透過型電子顕微鏡(TEM)は、鏡筒の前に座り、両手を使って倍率、ビーム径、試料移動などを操作し、両足で試料ホルダの傾斜を調整するタイプが主流であった。2019年に倉敷芸術科学大学から本学に移設された日本電子(株)製電界放出形電子顕微鏡(JEM-2800, 図1)は、試料挿入時のみ本体に触れ、その後の操作は全て図1右側のテーブルの上にある操作パネルで行う。また、従来のTEMは、薄暗い部屋で、蛍光板に映し出された透過像を、ビノキュラーを覗いて観察するため、目が疲れ、睡魔に襲われることも度々であったが、本機はCCDカメラを通して液晶モニター上で軸調整および像観察を行う。そのため、明るい部屋で、走査型電子顕微鏡(SEM)を操作する感覚で透過像の観察が可能である。

本機は、TEM像に加えて走査透過像(STEM)の観察も可能で、高角度散乱暗視野像(HAADF-STEM, 図2左上)、明視野像(STEM-BF, 図2右上)および二次電子像(SEI, 図2左下)を同時に取得することが可能である。透過像では難しい試料の表面の情報をSEIにより得ることができる。STEM-BF像はTEM像に相当する。本機は元素分析が可能で、検出器はシリンドリフト型(SDD)のため、常時液体窒素で冷却する必要がない。

以下は、本機の仕様である。

日本電子(株)製 JEM-2800

電子銃： ショットキー型 $ZrO_2(W)$

加速電圧： 100kVまたは200kV

分解能： TEM: 0.1nm, STEM: 0.2nm, SEI: 0.5nm
(全て200kV時)

試料傾斜角： X: $\pm 20^\circ$, Y: $\pm 25^\circ$ 程度

EDS検出器： シリンドリフト検出器 (SDD, 100mm²), 分析可能元素: B - U

試料ホルダ： 日本電子製 ベリリウム2軸傾斜ホルダ
日本電子製 冷却2軸傾斜ホルダ (77K程度, 分析不可)
Gatan製 1軸傾斜ホルダ (77K程度, 分析不可)

CCDカメラ： 浜松ホトニクス製：軸調整, 電子回折用
Gatan UltraScan 1000XP：高分解能像観察用
Gatan Orius 200D：低倍率像, 電子回折用



図1 JEM-2800の外観。

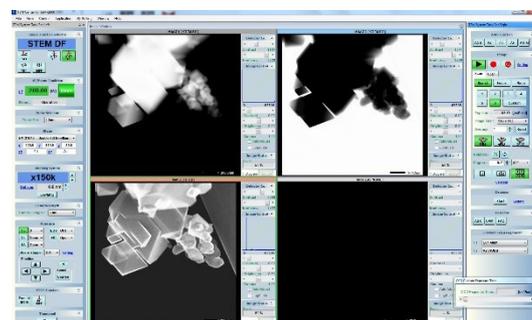


図2 操作画面。HAADF-STEM(左上)、TEM-BF(右上)、SEI(左下)像を同時に取得することが可能。

発表論文

Experimental and ab initio studies on the structural, magnetic, photocatalytic, and antibacterial properties of Cu-doped ZnO nanoparticles, A. Tsogoo, N. Tsedev, A. Gibaud, P. Daniel, A. Kassiba, M. Fukuda, Y. Kusano, M. Azuma, N. Tsogbadrakh, G. Ragchaa, R. Dashzeveg, E-O. Ganbold, RSC Advances, **13**, 1256-1266, 2023. 10.1039/D2RA07204A

Composite Formation of Anthrylene- and Ferrocenoyl-Substituted Phenyleneethynyls with Single-Wall Carbon Nanotubes (SWCNTs), H. Watanabe, K. Ekuni, Y. Okuda, R. Nakayama, K. Kawano, T. Iwanaga, A. Yamaguchi, T. Kiyomura, H. Miyake, M. Yamagami, T. Tajima, T. Kitai, T. Hayashi, N. Nishiyama, Y. Kusano, H. Kurata, Y. Takaguchi, A. Orita, Bulletin of the Chemical Society of Japan, 96[1], 57-64, 2023. 10.1246/bcsj.20220308

Pressure-Induced YbFe₂O₄-Type to Spinel Structural Change of InGaMgO₄, Takehiro Koike, Hena Das, Kengo Oka, Yoshihiro Kusano, Fernando Cubillas, Francisco Brown Bojorquez, Victor Emmanuel Alvarez-Montano, Shigekazu Ito, Kei Shigematsu, Hayato Togano, Ikuya Yamada, Hiroki Ishibashi, Yoshiki Kubota, Shigeo Mori, Noboru Kimizuka, and Masaki Azuma, *Solids*, 5 [3], 422-433, 2024. doi.org/10.3390/solids5030028

備前焼の色彩 Color of Bizen Stoneware, 草野圭弘, ふえらむ, 29 [8], 504-510, 2024.

Al₃BC₃単相試料の合成と結晶構造, 牧 涼介, 松村峻汰, 前田朋之, 平 初雄, 草野圭弘, 耐火物, **76**[11], 2024, 528-532.

Preparation of Lepidocrocite and Maghemite by the Addition of Calcite to Iron(II) Chloride Solutions, N. Arinobu, R. Maki, T. Ogawa, T. Fujii, Y. Kusano, Proc. Powder Metallurgy World Congress & Exhibition (World PM2024), 72, S1505-S1508. doi.org/10.2497/jjspm.16P-T10-07

Preparation and Microstructure of Bluish Glass, S. Murase, A. Kaminaga, H. Uenishi, R. Maki, T. Fujii, Y. Kusano, M. Takano, Proc. Powder Metallurgy World Congress & Exhibition (World PM2024), 72, S1654-S1657. doi.org/10.2497/jjspm.16P-T22-01

Microstructure and Formation Mechanism of Ocherous Goma on Traditional Japanese Bizen Stoneware, S. Naka, R. Maki, Y. Kusano, Proc. Powder Metallurgy World Congress & Exhibition (World PM2024), 72, S1597-S1600. doi.org/10.2497/jjspm.16P-T22-02

レーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析装置の概要

青木 一勝（基盤教育センター）

本装置について

岡山理科大学総合機器センターに設置されているレーザーアブレーション誘導結合プラズマ質量分析装置（通称、LA-ICP-MS）は、地質学分野や古生物学分野で扱う固体試料（造岩鉱物や化石）の U-Pb 年代測定や微量元素測定を主たる目的としている。そのため、本装置は天然の個体試料のみの測定仕様になっている。

装置構成

本装置は、四重極型 ICP-MS (Thermo Scientific 社製、ICAP-RQ) と ArF Excimer Laser (Teledyne Cetac Technology 社製、Analyte G2) から構成されており、固体試料表面の微小領域に直接レーザーを照射し、アブレーションにより微粒子化した試料を質量分析装置 (ICP-MS) に送り、放射性同位体の比率や微量元素濃度を測定する装置である。それぞれの装置の構成と特徴を以下にまとめる。なお、詳細については 製造会社の資料やホームページを参照されたい。

・四重極型 ICP-MS

この装置(Fig. 1)は、①試料導入部、②イオン源、③質量分離部、④検出器から構成されている。①のレーザー照射により微粒子化した試料が②のイオン源に導入され、約 10000°C のプラズマ内で分解され、試料構成元素がイオン化される。それらのイオンは③の質量分離部の交流+直流電圧のかかった 4 本の電極棒の電場内で質量数ごとに分けられ、最終的にそれぞれの質量数ごとに④の検出器にてイオンの量を検出器で計測される。検出器はイオン 1 つの信号を約 10^6 倍に増幅する増倍管がついているため、試料中に数 ppm から数 ppt までの極微量に存在する元素の濃度や同位体比を分析することが可能である。

・ArF Excimer Laser

この装置(Fig. 2)は、波長 193nm の ArF エキシマレーザーを照射することで固体試料を粉末化させる。レーザー径は 1 μ m から 100 μ m の範囲で調整することができる。粉末化された試料は He ガスで上記の質量分析装置 iCAP-RQ に送られ、粉末を構成する元素の濃度や同位体比を分析する。本装置は、試料の特定箇所だけにレーザーを照射するだけでなく、試料を載せたステージを等速で動かしながら試料をレーザーで面状に照射し、粉末試料を質量分析装置で化学組成を分析することで、試料の化学組成の空間分布、すなわち元素イメージング分析をすることも可能である。



Fig.1. Thermo Scientific 社製、iCAP-RQ



Fig. 2. Teledyne Cetac Technology 社製、Analyte G2

研究実績

Kodaira, S., Tanaka, Y. K., Hayashi, S., Aoki, S., Hirata, T., Ishigaki, S., Aoki, K. (2023). Calcium Isotope and Elemental Differences between Medullary and Cortical Bones in Domestic Chicken. *Journal of Hard Tissue Biology*, 32(2), 127-132.

Tanabe, M., Aoki, K., Chiba, K., Saneyoshi, M., Kodaira, S., Nishido, H., Mainbayar, B., Tsogtbaatar, K., Ishigaki, S. (2023). Apatite U–Pb dating of dinosaur teeth from the Upper Cretaceous Nemegt Formation in the Gobi Desert, Mongolia: contribution to depositional age constraints. *Island Arc*, 32(1), e12488.

Aoki, K., Chiba, K., Kogiso, T., Murakami, K., Tsogtbaatar, K. (2024). Yttrium mapping on fossil teeth by micro-XRF for apatite U–Pb dating. *Naturalistae.*, 28, 7–13

Miyake, S., Aoki, K., Komiya, T., Aoki, S., Fukuyama, M., Ogasawara, M. (2024). Geochemical Signatures of Igneous Zircon and Apatite: Generation of Archean TTGs in the Barberton Granitoid-Greenstone Terrain, South Africa. *Island Arc*, 33(1), e12536.

XRD X-ray Diffraction (X線回折)

【機器概要】

リガク社製 多目的X線回折・SmartLab

X線源: 回転対陰極型管球 (PhotoMax, 最大出力 9kW)

X線検出器: 多次元半導体検出器 (HyPix-3000, 0~2次元)

測定方法: 粉末X線回折、高温X線回折、微小領域マッピング、薄膜X線回折、In-plane測定、逆格子マッピング、小角散乱、X線反射率、X線応力、

【機器紹介】

本装置は、従来の粉末試料の結晶構造分析のみならず、多様化する分析ニーズ(ナノ構造、残留応力、薄膜、組織配向分布等)にも適用できる全自動多目的X線回折装置である(図1)。粉末X線回折測定では、高出力のX線源と高感度の多次元半導体検出器を用いることで、従来の装置に比べて質の高い回折パターンを取得でき、高精度の結晶構造解析が可能である。また、本装置では、試料台に様々なアタッチメントを設置できる特徴を有しており、粉末試料に比べて、



図1 多目的X線回折装置・SmartLabの外観

薄膜の膜厚・面内構造(薄膜X線回折・逆格子マッピング・in-plane・反射率の各測定)(図2)、構造材料の残留応力(応力測定)、ナノ構造(小角散乱測定)(図3)、さらに金属複合材料の組織配向分布(極点測定)等の多様なニーズに対応したX線測定を行うことができる。加えて、測定オプションとして、粉末X線回折の高温測定や微小領域での回折測定も可能である。



図2 粉末回折(上)と薄膜回折(下)測定ユニット

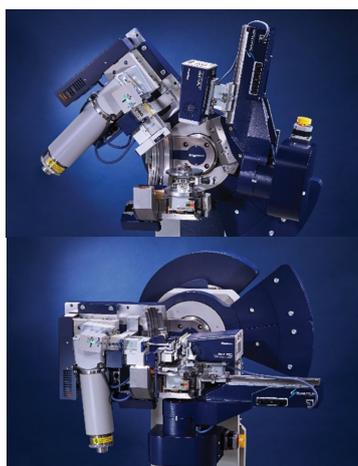


図3 残留応用(上)と小角散乱(下)測定ユニット

【研究業績】

1. S. Noda, Y. Sato, T. Hasegawa, M. Kakihana, and S. Yin: "Relationship between the

- bandgap energy and photoluminescence properties of Pr³⁺-activated complex perovskite oxides by cation-nitrogen substitution", *New J. Chem.* **48** (2024) 12912-12918.
2. Y. Sato, J. Odahara, R. Yanamoto, S. Noda, T. Hasegawa, S. Yin, J. Jia, and M. Kakihana: "Control of the emission and excitation energies in Pr³⁺-activated perovskite oxide-oxynitrides by bandgap engineering", *Chem. Mater.* **36** (2024) 313-323.
 3. H. Fukue, T. Nakatani, S. Takabayashi, T. Okano, M. Kuroiwa, S. Kunitsugu, H. Oota, and K. Yonezawa: "Raman spectroscopy analysis of the chemical structure of diamond-like carbon films deposited via high-frequency inclusion high-power impulse magnetron sputtering", *Diam. Relat. Mater.* **142** (2024) 110768.
 4. N. Osaka, N. Takeda, M. Adachi, M. Okufuji, and R. Osaka: "Miscibility, hierarchical structures, and enhanced mechanical properties of acrylic rubber by formation of chemically and physically crosslinked partially miscible interpenetrating polymer network with poly(vinylidene fluoride)", *Macromolecules* **56** (2023) 1419-1433.
 5. H. Fukue, T. Nakatani, T. Okano, M. Kuroiwa, S. Kunitsugu, H. Oota, and K. Yonezawa: "Effect of tail time of discharge current on film properties in diamond-like carbon deposition by high-frequency inclusion high-power impulse magnetron sputtering", *Diam. Relat. Mater.* **135** (2023) 109868.

○機器概要および研究実績（2023年度、2024年度）

・装置名：遺伝子配列決定ハイスループット解析システム

「遺伝子配列決定ハイスループット解析システム」は、

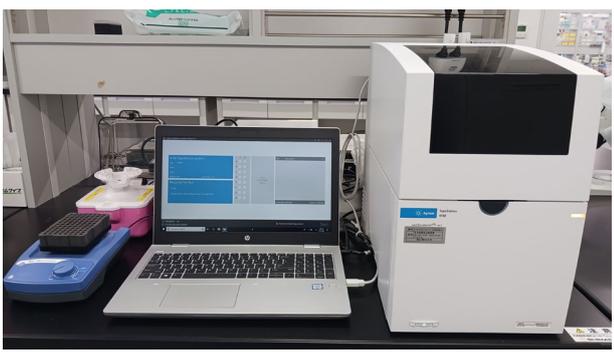
- ① 全自動電気泳動システム（核酸品質の定量評価）：4150 TapeStation（Agilent 社）
 - ② 次世代シーケンサー（NGS）：MiSeq（Illumina 社）
- の2装置で構成されています。

まず、①全自動電気泳動システムにより、DNA・RNA サンプルの品質を客観的に評価します。一定の品質基準を満たしたサンプルを②NGS で解析することで、高精度かつ網羅的な遺伝子配列データを取得することが可能です。

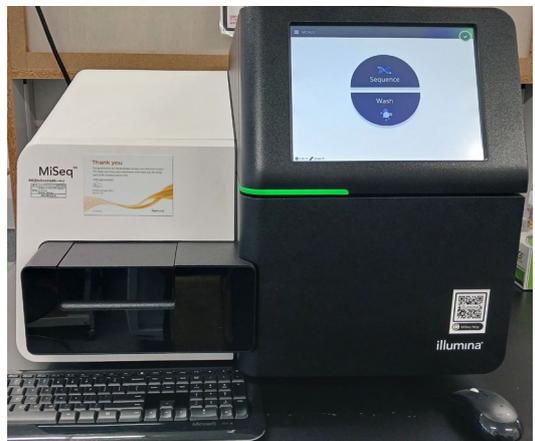
なお、全自動電気泳動システムは NGS 解析に限らず、定量 PCR、マイクロアレイ解析、ライブラリ調製の品質確認など、核酸（DNA・RNA）を扱う幅広い研究で活用できる汎用性の高い装置です。

・装置スペック等の機器概要

- ① 全自動電気泳動システム（核酸品質の定量評価）：4150 TapeStation（Agilent 社）

測定原理	ゲル電気泳動	
試料	DNA、RNA	
測定検体数	1～16 レーン	
必要濃度	500 pg/μL 以上	
測定時間	最大 40 分	
主な用途	DNA や RNA サンプルの分解度、サイズ確認	

- ② 次世代シーケンサー（NGS）：MiSeq（Illumina 社）

測定原理	SBS 法（sequencing by synthesis）によるショートリード型	
試料	DNA、RNA	
リード長	50bp×1（シングルエンド）～300bp×2（ペアエンド）	
リード数	1500万～5000万リード	
データ量	0.75～15G バイト	
測定時間	6～55 時間	
主な用途	メタゲノム解析、微生物、アンプリコン/ターゲットリシーケンス、RNA-seq 解析など	

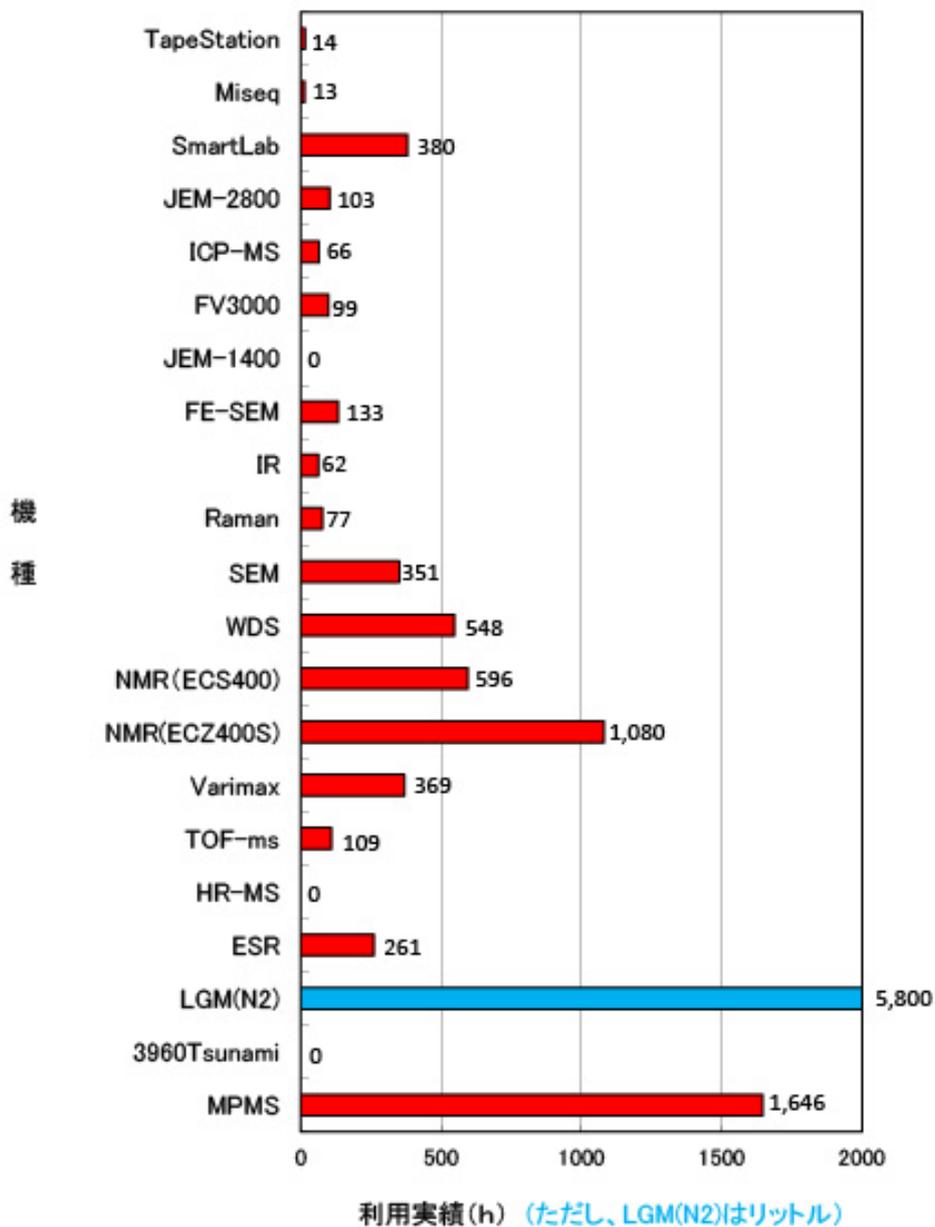
・研究実績 (2023 年度、2024 年度)

- Mukohda M, Yano T, Matsui T, Nakamura S, Miyamae J, Toyama K, Mitsui R, Mizuno R, Ozaki H. Treatment with *Ligilactobacillus murinus* lowers blood pressure and intestinal permeability in spontaneously hypertensive rats. *Sci Rep*. 2023 Sep 14;13(1):15197. doi: 10.1038/s41598-023-42377-7.
- Edwards SJ, Rowe B, Reid T, Tachedjian M, Caruso S, Blasdel K, Watanabe S, Bergfeld J, Marsh GA. Henipavirus-induced neuropathogenesis in mice. *Virology*. 2023 Oct;587:109856. doi: 10.1016/j.virol.2023.109856. Epub 2023 Jul 29.
- Arai K, Saito F, Miyazaki M, Kushige H, Izu Y, Maeta N, Yamazoe K. Small Molecules Temporarily Induce Neuronal Features in Adult Canine Dermal Fibroblasts. *Int J Mol Sci*. 2023 Oct 31;24(21):15804. doi: 10.3390/ijms242115804.
- Tanaka Y, Ito SI, Honma Y, Hasegawa M, Kametani F, Suzuki G, Kozuma L, Takeya K, Eto M. Dysregulation of the progranulin-driven autophagy-lysosomal pathway mediates secretion of the nuclear protein TDP-43. *J Biol Chem*. 2023 Nov;299(11):105272. doi: 10.1016/j.jbc.2023.105272. Epub 2023 Sep 20.
- Kirkbride JA, Nilsson GY, Kim JI, Takeya K, Tanaka Y, Tokumitsu H, Suizu F, Eto M. PHI-1, an Endogenous Inhibitor Protein for Protein Phosphatase-1 and a Pan-Cancer Marker, Regulates Raf-1 Proteostasis. *Biomolecules*. 2023 Dec 4;13(12):1741. doi: 10.3390/biom13121741.
- Ikedda H, Ihara E, Takeya K, Mukai K, Onimaru M, Ouchida K, Hata Y, Bai X, Tanaka Y, Sasaki T, Saito F, Eto M, Nakayama J, Oda Y, Nakamura M, Inoue H, Ogawa Y. The interplay between alterations in esophageal microbiota associated with Th17 immune response and impaired LC20 phosphorylation in achalasia. *J Gastroenterol*. 2024 May;59(5):361-375. doi: 10.1007/s00535-024-02088-w. Epub 2024 Mar 12.
- Zou X, Watanabe Y, Ozawa S, Ebizuka Y, Shobudani M, Sakamaki Y, Kigata T, Jin M, Saito F, Akahori Y, Yamashita S, Shibutani M. Gene expression profiles of neuroinflammatory responses in broad brain regions in rats repeatedly administered with N-methyl-N-nitrosourea for 28 days. *J Toxicol Sci*. 2024;49(11):481-495. doi: 10.2131/jts.49.481.
- Kobayashi D, Inoue Y, Suzuki R, Matsuda M, Shimoda H, Faizah AN, Kaku Y, Ishijima K, Kuroda Y, Tatemoto K, Virhuez-Mendoza M, Harada M, Nishino A, Inumaru M, Yonemitsu K, Kuwata R, Takano A, Watanabe M, Higa Y, Sawabe K, Maeda K, Isawa H. Identification and epidemiological study of an uncultured flavivirus from ticks using viral metagenomics and pseudoinfectious viral particles. *Proc Natl Acad Sci U S A*. 2024 May 7;121(19):e2319400121. doi: 10.1073/pnas.2319400121. Epub 2024 Apr 30.

機器利用実績

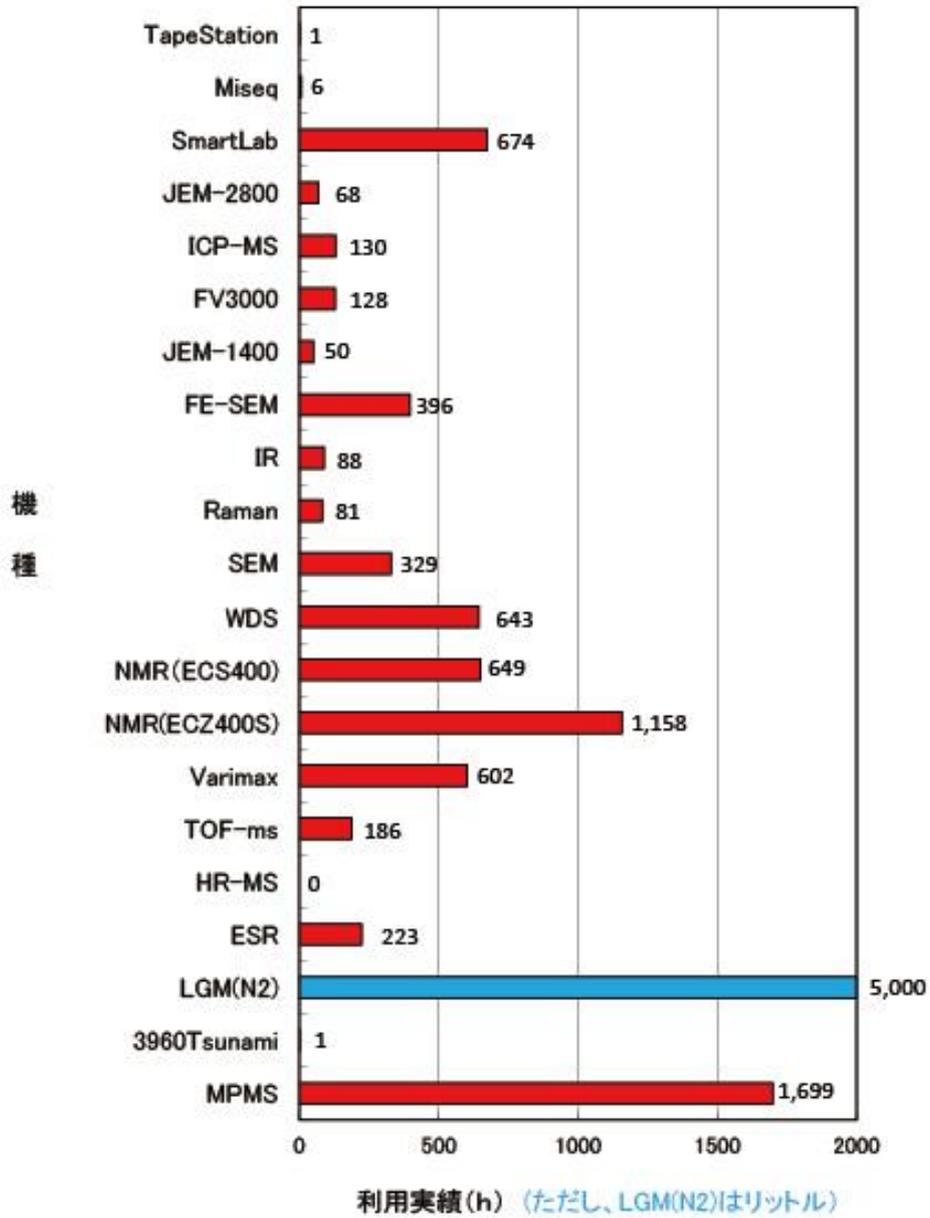
機器別利用実績

2023年4月～2023年9月

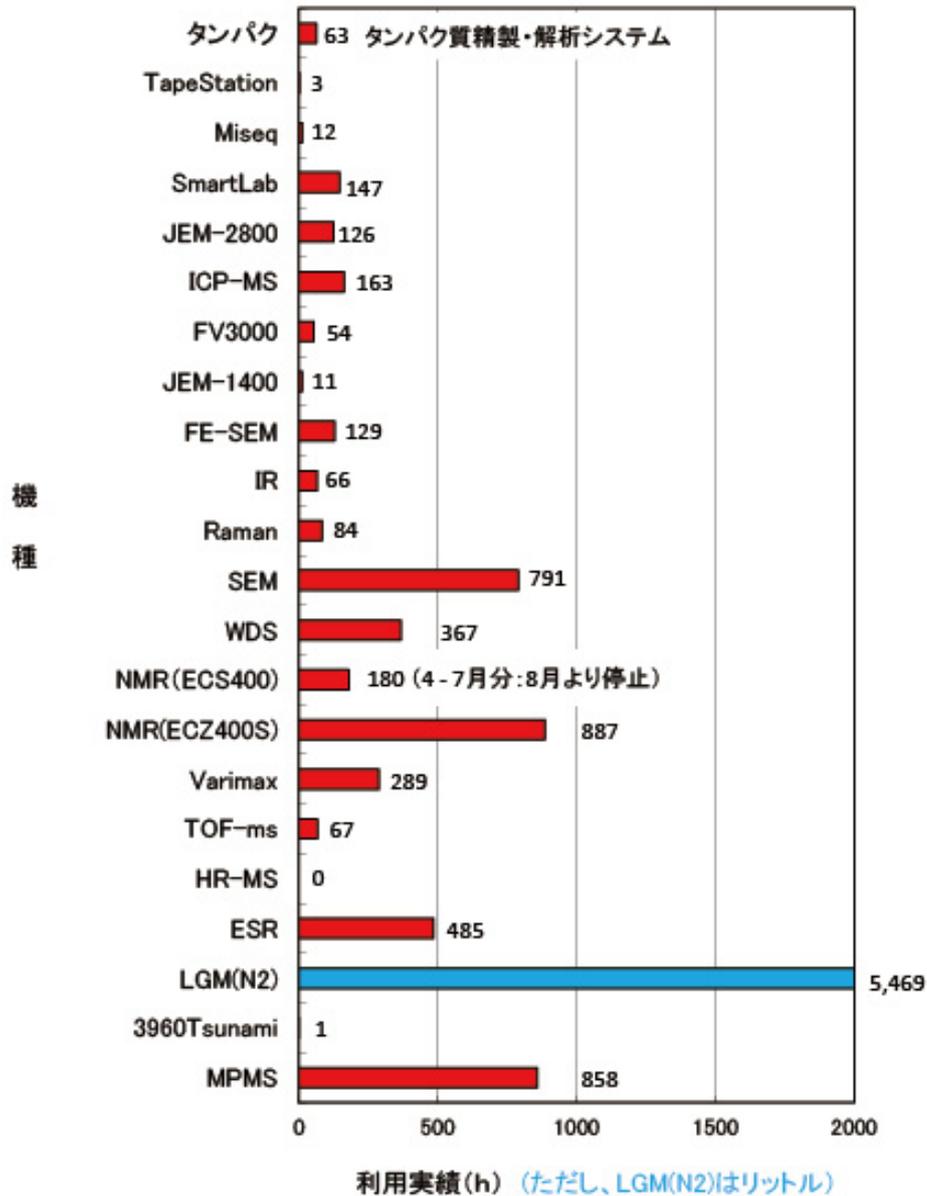


機器別利用実績

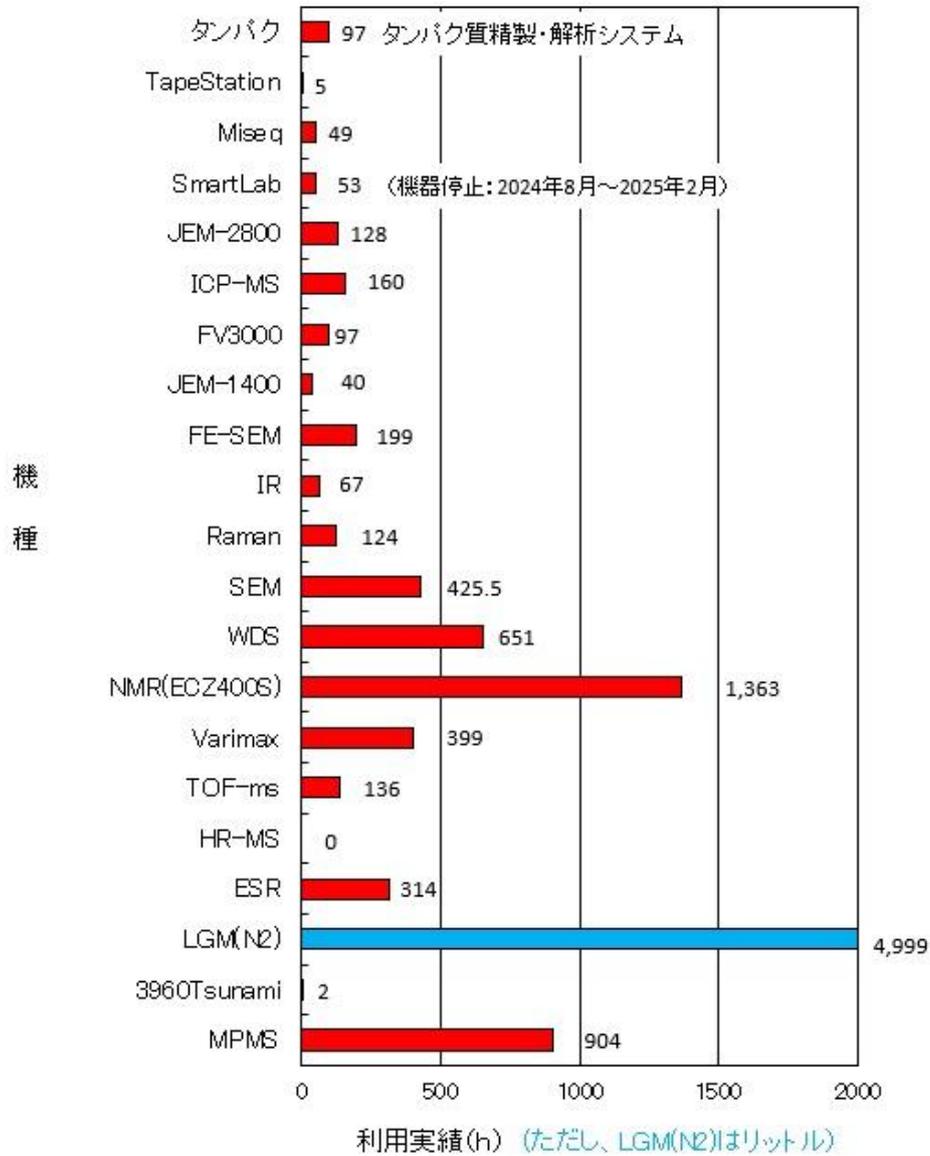
2023年10月～2024年3月



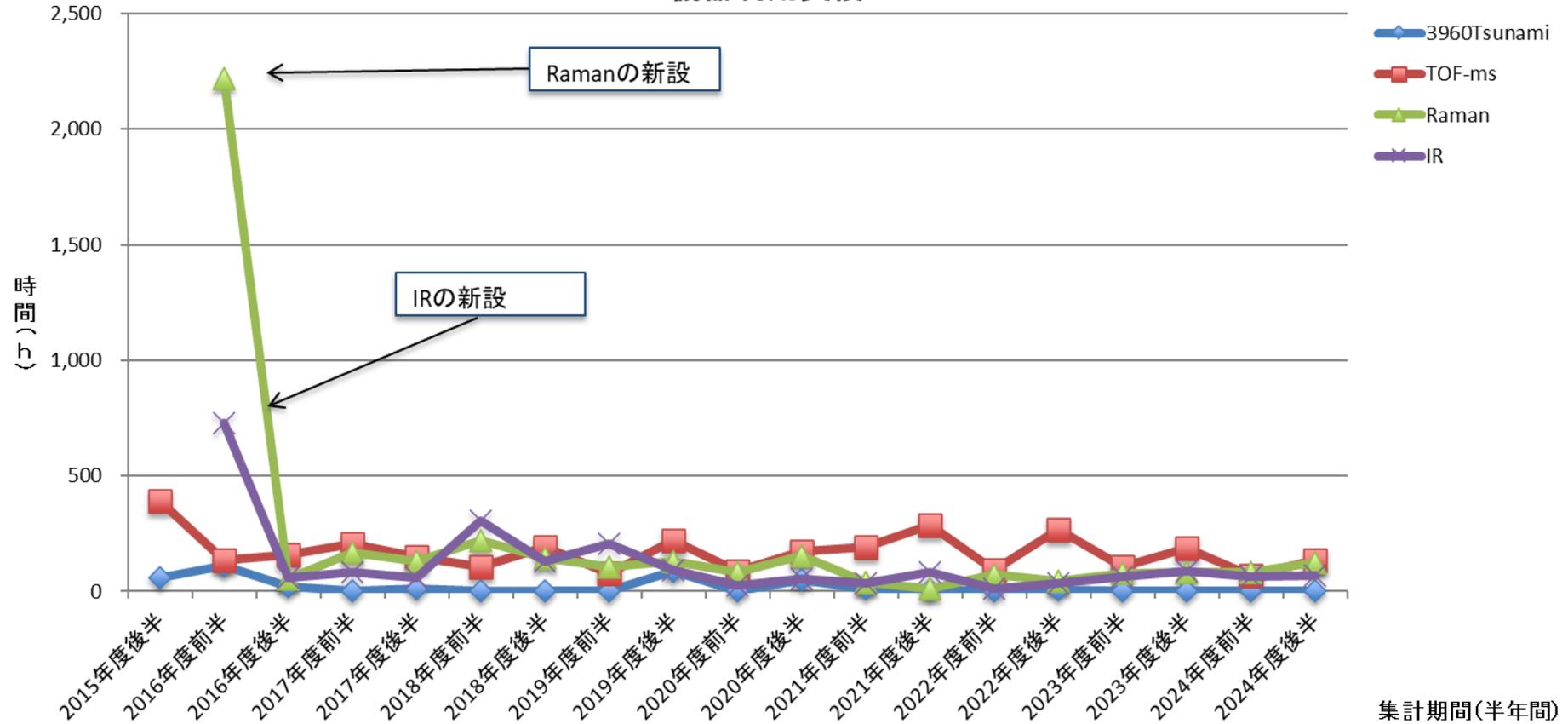
機器別利用実績 2024年4月～2024年9月



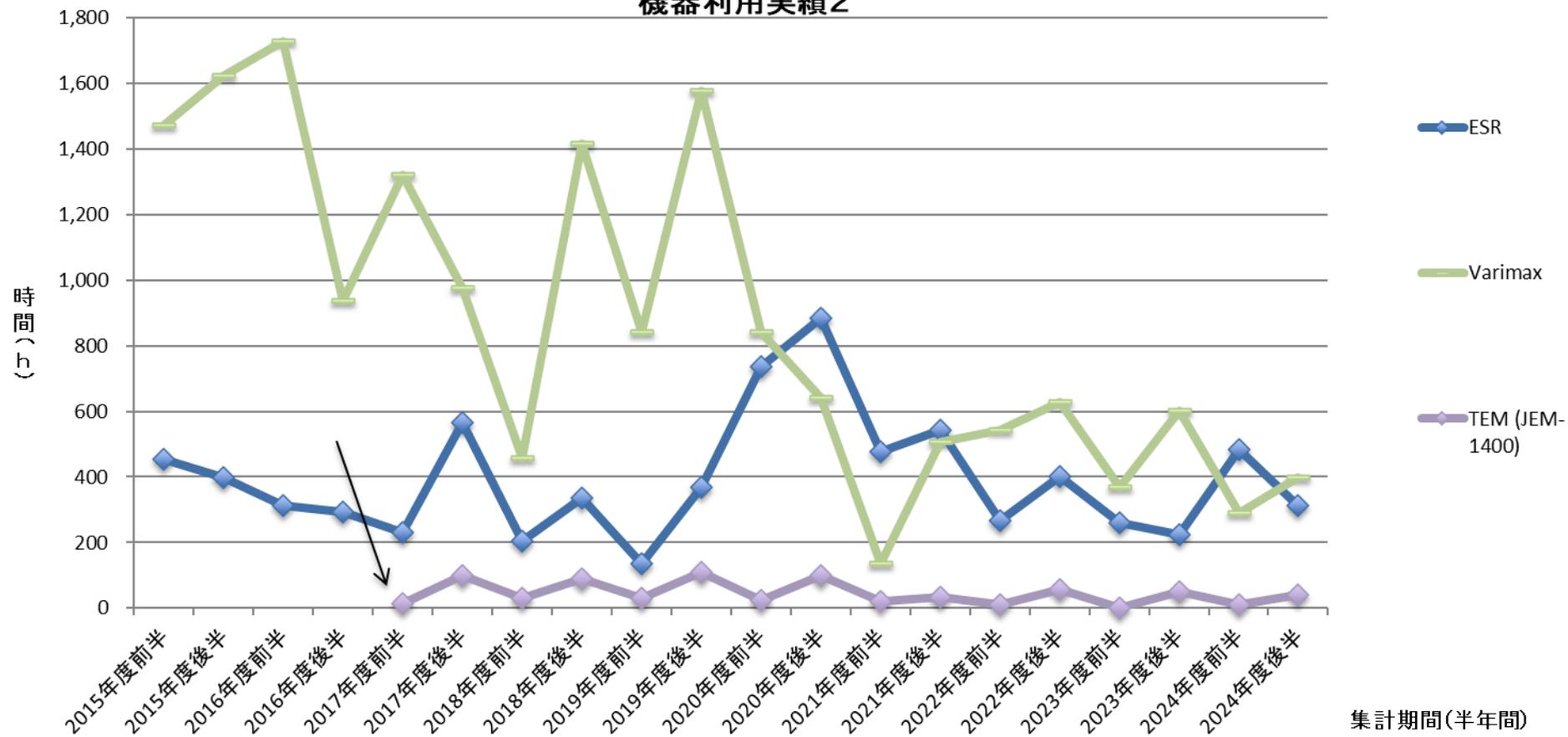
機器別利用実績 2024年10月～2025年3月



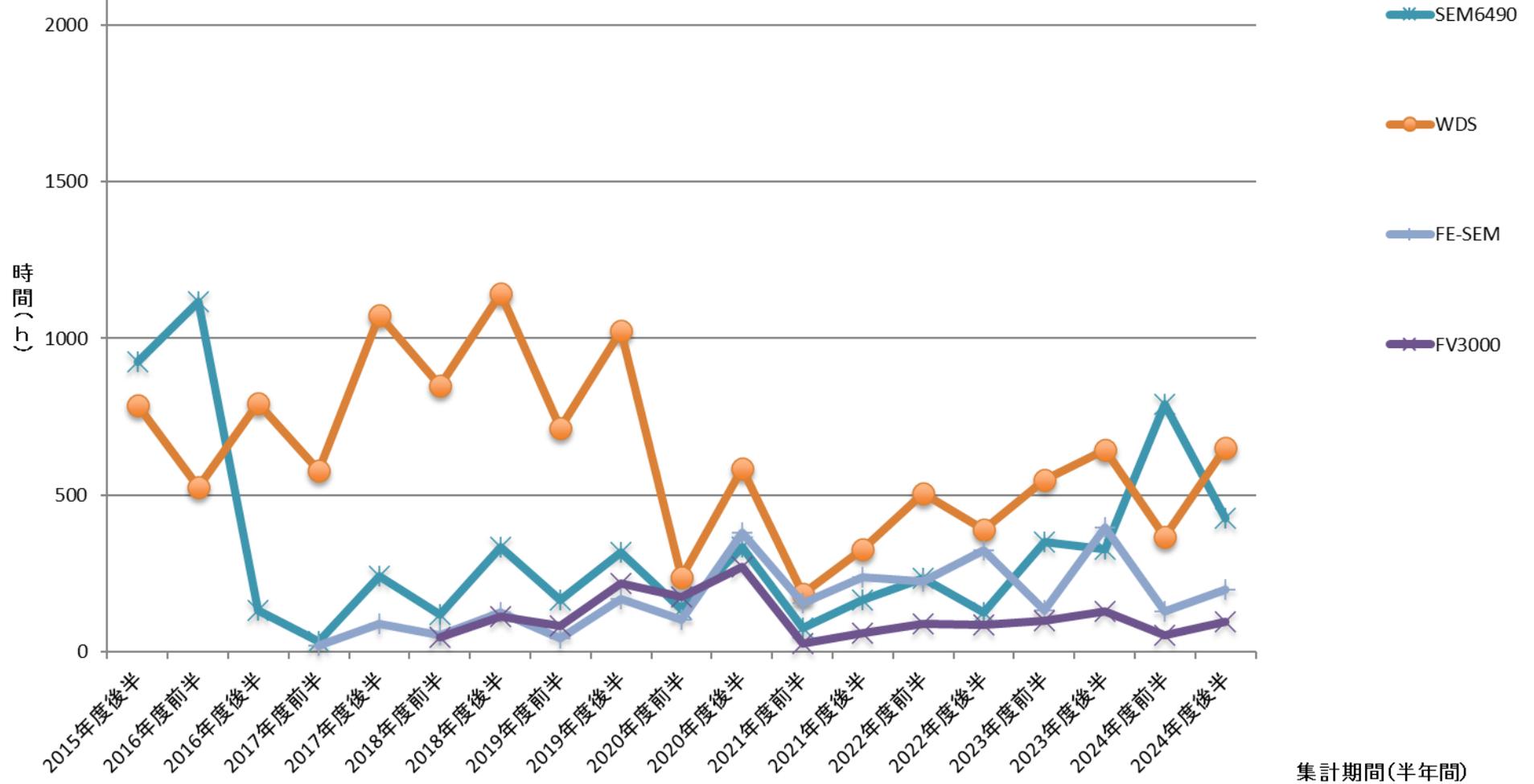
機器利用実績1



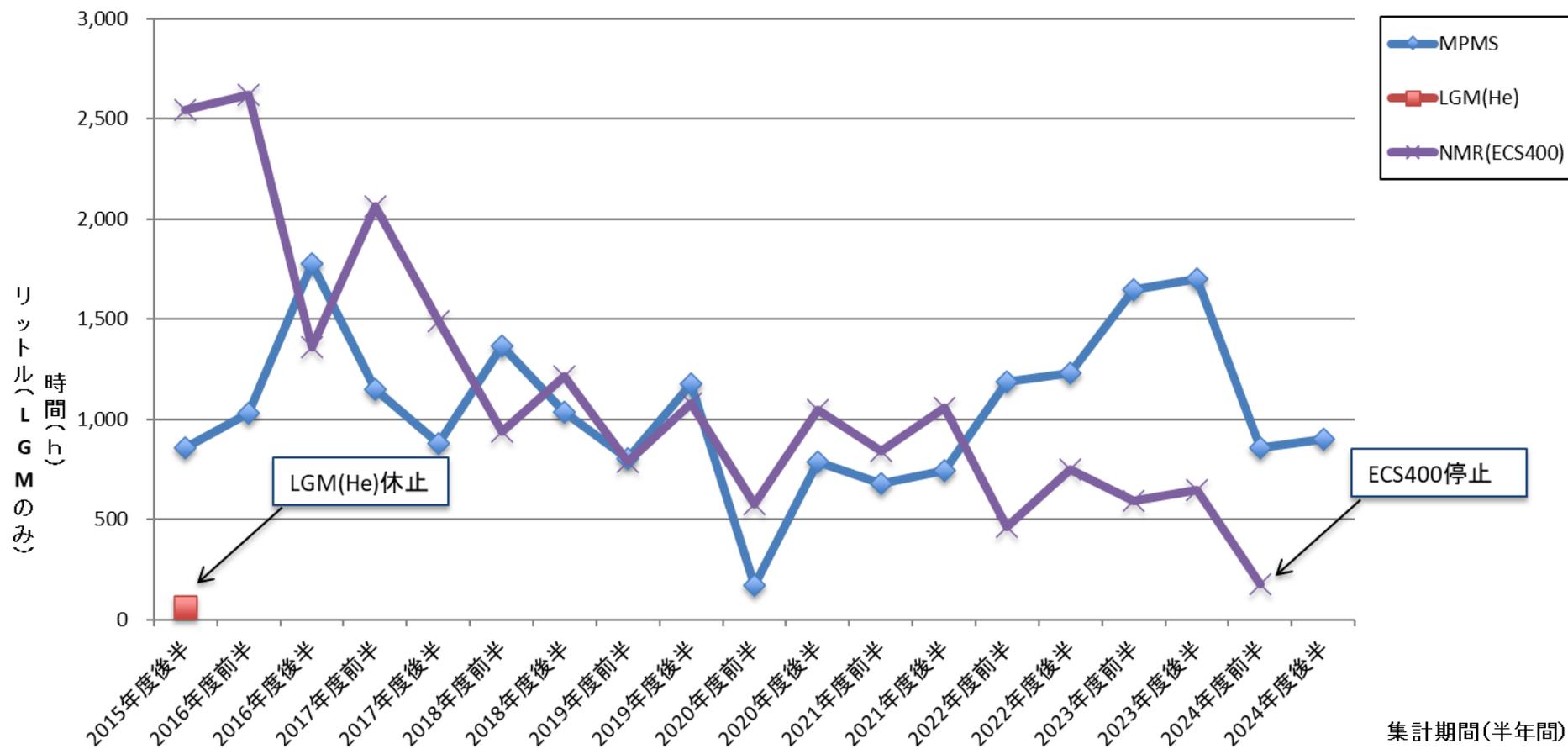
機器利用実績2



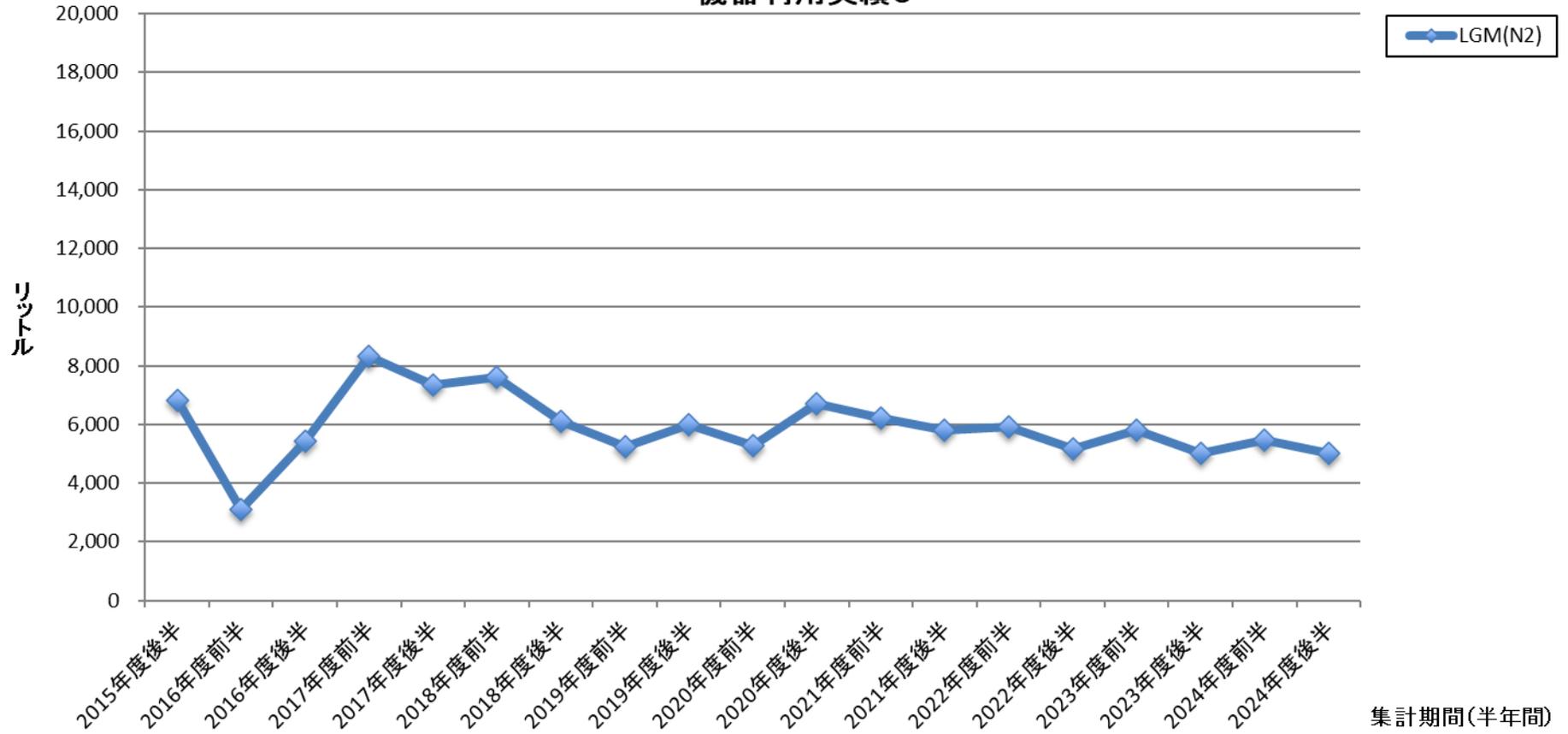
機器利用実績3



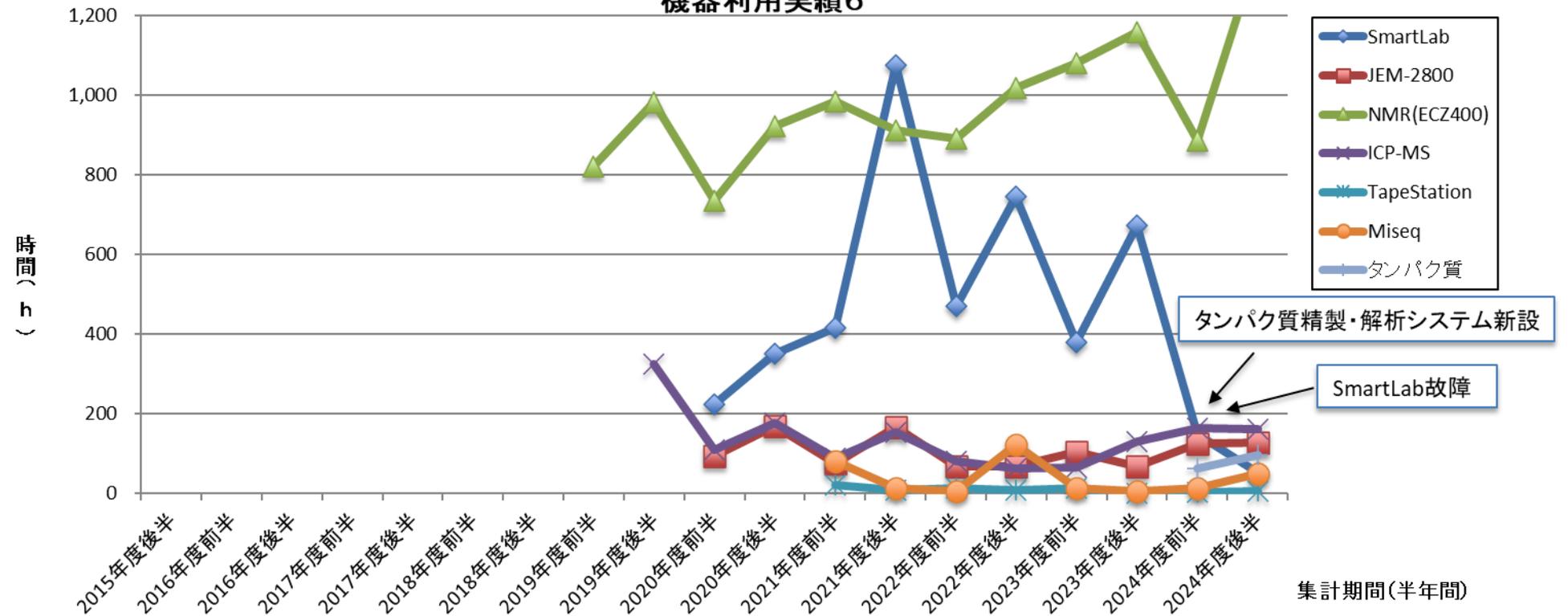
機器利用実績4



機器利用実績5



機器利用実績6



内部評価結果

機器優先順位計算シート																								
(令和5年版)																								
		保守契約希望機器						オンコールA希望機器						オンコールB希望機器										
		《重み》 使用実績 3			研究成果 2			相互評価 1		社会貢献 1		学外オープン 0.5		センター長評価 0.5		教員平均年齢 0.5			2024.3.22 櫻井作成					
NO.	機種	使用実績						研究成果			相互評価		社会貢献		学外オープン		センター長評価		教員平均年齢			順位合計点 g+j+l+m+p+r+u	総合順位	
		a	b=a*1	c	d=c*0.5	e=b+d	f	g=f*3	h	i	j=i*2	k	l=k*1	n	m=n*1	o	p=o*0.5	q	r=q*0.5	s	t			u=t*0.5
		教員数	ポイント	学生数	ポイント	ポイント計	順位	重み順位	論文数	順位	重み順位	ポイント	重み順位	ポイント	重み順位	順位	重み順位	順位	重み順位	ポイント	順位			重み順位
1	MPMS 高感度磁化率測定装置	9	9	18	9.0	18.0	6	18	3	6	12	3	3	0	5	1	0.5	6	3	51.000	4	2.0	43.5	6
2	JSM-6490 走査型電子顕微鏡	13	13	17	8.5	21.5	5	15	4	3	6	1	7	0	5	1	0.5	5	2.5	44.333	1	0.5	36.5	4
3	ECS-400 核磁気共鳴装置	12	12	67	33.5	45.5	1	3	4	3	6	3	3	1	3	8	4	3	1.5	54.071	6	3.0	23.5	2
4	VariMax X線構造解析装置	7	7	9	4.5	11.5	8	24	2	7	14	1	7	4	2	8	4	7	3.5	52.857	5	2.5	57.0	8
5	TOF/MS 飛行時間型質量分析計	21	21	40	20.0	41.0	2	6	5	2	4	4	1	1	3	1	0.5	2	1	54.238	7	3.5	19.0	1
6	WDS 電子プローブマイクロアナライザー	21	21	28	14.0	35.0	3	9	1	8	16	2	5	0	5	8	4	8	4	49.000	2	1.0	44.0	7
7	JNM-ECZ400S 核磁気共鳴装置	10	10	40	20.0	30.0	4	12	6	1	2	2	5	5	1	8	4	1	0.5	54.727	8	4.0	28.5	3
8	SmartLab 全自動多目的X線回折装置	10	10	15	7.5	17.5	7	21	4	3	6	4	1	0	5	8	4	4	2	49.500	3	1.5	40.5	5
9	Millennia 蛍光寿命測定装置	1	1	0	0.0	1.0	8	24	0	7	14	3	3	1	2	8	4	8	4	56.000	6	3.0	54.0	8
10	ESR 電子スピン共鳴装置	5	5	5	2.5	7.5	6	18	2	3	6	1	6	0	5	2	1	3	1.5	54.000	4	2.0	39.5	5
11	Raman-IR 分光装置	12	12	28	14.0	26.0	2	6	1	4	8	5	1	0	5	8	4	5	2.5	51.583	3	1.5	28.0	2
12	JEM-1400 透過型電子顕微鏡	2	2	7	3.5	5.5	7	21	0	7	14	2	5	1	2	8	4	7	3.5	56.000	6	3.0	52.5	7
13	SU8010 電界放射型走査電子顕微鏡	11	11	34	17.0	28.0	1	3	1	4	8	3	3	0	5	8	4	4	2	51.545	2	1.0	26.0	1
14	JEM-2800 透過型電子顕微鏡	8	8	4	2.0	10.0	5	15	4	1	2	4	2	2	1	8	4	1	0.5	56.333	8	4.0	28.5	3
15	FV3000 共焦点レーザー走査型顕微鏡	12	12	17	8.5	20.5	3	9	1	4	8	0	8	0	5	8	4	6	3	54.750	5	2.5	39.5	5
16	LA-ICP-MS レーザーアブレーションICP質量分析装置	10	10	6	3.0	13.0	4	12	3	2	4	1	6	1	2	8	4	2	1	47.700	1	0.5	29.5	4
17	TapeStation-Miseq 遺伝子解析システム	5	5	1	0.5	5.5		0			0			0			0		0			0.0	0.0	

機器優先順位計算シート																								
(令和6年版)																								
保守契約希望機器 (令和7年度)																								
オンコールA希望機器 (令和7年度)																								
オンコールB希望機器 (令和7年度)																								
《重み》 使用実績 3 研究成果 2 相互評価 1 社会貢献 1 学外オープン 0.5 センター長評価 0.5 教員平均年齢 0.5																								
2024.12.18 船本作成																								
NO.	機種	使用実績						研究成果			相互評価		社会貢献		学外オープン		センター長評価		教員平均年齢			順位合計点	総合順位	
		a	b=a*1	c	d=c*0.5	e=b+d	f	g=f*3	h	i	j=i*2	k	l=k*1	n	m=n*1	o	p=o*0.5	q	r=q*0.5	s	t	u=t*0.5		g+j+l+m+p+r+u
		教員数	ポイント	学生数	ポイント	ポイント計	順位	重み順位	論文数	順位	重み順位	ポイント	重み順位	ポイント	重み順位	順位	重み順位	順位	重み順位	ポイント	順位	重み順位		
1	JSM-6490 走査型電子顕微鏡	13	13	16	8.0	21.0	5	15	3	1	2	3	5	0	3	2	1	2	1	50.384	1	0.5	27.5	4
2	TOF/MS 飛行時間型質量分析計	20	20	50	25.0	45.0	1	3	3	1	2	5	3	1	2	1	0.5	3	1.5	54.050	3	1.5	13.5	1
3	WDS 電子プローブマイクロアナライザー	23	23	41	20.5	43.5	2	6	3	1	2	4	4	0	3	5	2.5	4	2	51.444	2	1.0	20.5	3
4	JNM-ECZ400S 核磁気共鳴装置	10	10	49	24.5	34.5	3	9	3	1	2	7	2	7	1	5	2.5	1	0.5	56.700	5	2.5	19.5	2
5	SmartLab 全自動多目的X線回折装置	18	18	22	11.0	29.0	4	12	2	5	10	9	1	0	3	5	2.5	5	2.5	55.411	4	2.0	33.0	5
6	VariMax X線構造解析装置	8	8	6	3.0	11.0	6	18	1	2	4	3	5	0	5	9	4.5	3	1.5	53.166	5	2.5	40.5	6
7	MPMS 高感度磁化率測定装置	8	8	11	5.5	13.5	4	12	0	5	10	4	4	4	1	1	0.5	6	3	50.400	2	1.0	31.5	4
8	ESR 電子スピン共鳴装置	5	5	5	2.5	7.5	7	21	0	5	10	1	7	1	3	2	1	7	3.5	56.600	9	4.5	50.0	7
9	Millennia 蛍光寿命測定装置	1	1	0	0.0	1.0	9	27	0	5	10	0	9	0	5	9	4.5	9	4.5	56.000	6	3.0	63.0	9
10	Raman-IR 分光装置	12	12	21	10.5	22.5	1	3	1	2	4	7	1	0	5	9	4.5	4	2	48.727	1	0.5	20.0	1
11	JEM-1400 透過型電子顕微鏡	2	2	6	3.0	5.0	8	24	0	5	10	1	7	1	3	9	4.5	8	4	56.000	6	3.0	55.5	8
12	SU8010 電界放射型走査電子顕微鏡	11	11	18	9.0	20.0	2	6	3	1	2	5	3	0	5	9	4.5	1	0.5	51.545	3	1.5	22.5	2
13	JEM-2800 透過型電子顕微鏡	9	9	7	3.5	12.5	5	15	0	5	10	7	1	2	2	9	4.5	5	2.5	56.000	6	3.0	38.0	5
14	FV3000 共焦点レーザー走査型顕微鏡	9	9	22	11.0	20.0	2	6	1	2	4	2	6	0	5	9	4.5	2	1	52.555	4	2.0	28.5	3
15	TapeStation-Miseq 遺伝子解析システム	6	/	4	/	/	/	/	0	/	/	/	/	0	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
16	Chromium iX シングルセル発現解析用ライブラリ作成装置	1	/	7	/	/	/	/	0	/	/	/	/	0	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
17	LA-ICP-MS レーザーアブレーションICP質量分析計	13	/	5	/	/	/	/	0	/	/	/	/	0	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/
18	タンパク質精製・解析システム	5	/	6	/	/	/	/	/	/	/	/	/	1	/	/	/	/	/	/	/	/	/	/

規程集

○岡山理科大学総合機器センター規程

改正 令和2年2月26日

令和3年2月24日

(趣旨)

第1条 岡山理科大学総合機器センター規程（以下、「本規程」という。）は、岡山理科大学（以下、「本大学」という。）研究・社会連携機構規程第5条第2項に基づき、総合機器センター（以下、「本センター」という。）に関して必要な事項を定めるものとする。

(目的)

第2条 本センターは、共同利用大型分析機器の管理・運用及び液体窒素等の安定供給を通して、本大学の教育・研究の発展に寄与することを目的とする。

(構成員)

第3条 本センターに、センター長を置く。

- 2 センター長を補佐する目的で、次長を置くことができる。
- 3 センター長及び次長の任期は、岡山理科大学教育職員役職者の任命についての細則の定めによる。
- 4 必要に応じて、専任教員を置くことができる。
- 5 岡山理科大学高圧ガス危害予防規程に定める次の者を置く。
 - (1) 保安統括者
 - (2) 保安統括者代理者
 - (3) 保安技術管理者
 - (4) 保安技術管理者代理者
 - (5) 保安係員
 - (6) 保安係員代理者

(研究員)

第4条 本センターは、次の号に定める研究員を受け入れることができる。

- (1) 本センターに所属しない岡山理科大学教員（以下、「兼務研究員」という。）
 - (2) 岡山理科大学研究員規程に定める研究員
 - (3) 岡山理科大学客員研究員規程に定める客員研究員
- 2 兼務研究員の任期は1年とし、再任を妨げない。
 - 3 兼務研究員は、年度当初の研究・社会連携機構会議にて承認を得なければならない。

(業務)

第5条 本センターは、研究・分析部門と低温部門を設け、次の業務を行う。

(1) 研究・分析部門

- ア 共同利用大型分析機器を利用した研究
- イ 機器の保守管理
- ウ 円滑な利用調整
- エ 各機器の使用ガイダンス
- オ 学生、教職員への啓蒙、研究支援
- カ その他

(2) 低温部門

- ア 液体窒素、液体ヘリウムの製造及び供給
- イ 設備、機器及び容器の保守管理
- ウ 保安教育
- エ 学生、教職員への啓蒙、研究支援
- オ その他

(安全)

第6条 本センター及び利用者は、次に定める規程を遵守し、安全の確保に努めなければならない。

(1) 岡山理科大学高圧ガス危害予防規程

(2) 岡山理科大学放射線障害予防規程

(重要事項の審議)

第7条 本センターの管理及び運営に関する重要事項は、研究・社会連携機構会議及び大学協議会の審議を経て、学長が決定する。

(センター会議)

第8条 本センターの管理及び運営に関する事項を協議するために、センター会議を置く。

2 センター会議の運営については、別に定める。

(研究成果の発表)

第9条 本センターは、研究成果を「岡山理科大学総合機器センター報告」として定期的に発行する。

(利用手続)

第10条 本センターの利用については、別に定める。

2 学外者の使用については、別に定める。

(事務)

第11条 本センターの事務は、岡山理科大学事務組織規程に基づき研究・社会連携部が担当する。

(改廃)

第12条 本規程の改廃は、研究・社会連携機構会議及び大学協議会の審議を経て、学長が決定する。

附 則

この規程は、平成7年1月19日から施行する。

岡山理科大学低温施設規程（昭和59年4月1日施行）は、廃止する。

附 則

改正 令和2年2月26日

この改正規程は、平成20年4月1日から施行する。

附 則

改正 令和2年2月26日

この改正規程は、平成22年4月1日から施行する。

附 則

改正 令和2年2月26日

この改正規程は、平成26年11月1日から施行する。

附 則

改正 令和2年2月26日

この改正規程は、平成27年4月1日から施行する。

附 則

改正 令和2年2月26日

この改正規程は、平成28年4月1日から施行する。

附 則

改正 令和2年2月26日

この改正規程は、平成29年4月1日から施行する。

附 則

改正 令和2年2月26日

この改正規程は、平成30年4月1日から施行する。

附 則（令和2年2月26日 第11回大学協議会）

この改正規程は、令和2年4月1日から施行する。

附 則（令和3年2月24日 第11回大学協議会）

この改正規程は、令和3年3月1日から施行する。

○岡山理科大学総合機器センター設置機器・設備の学外者使用に関する規程

改正 令和2年9月1日

(目的)

第1条 岡山理科大学総合機器センター設置機器・設備の学外者使用に関する規程（以下、「本規程」という。）は、外部の研究者等（以下、「学外者」という。）に対し岡山理科大学総合機器センター設置機器・設備（以下、「機器等」という。）を開放し、機器等の有効活用を図ることを目的とする。

(手続)

第2条 学外者が、機器等の使用を希望する場合には、該当する機器の責任者と相談の上事前に岡山理科大学総合機器センター学外者使用申請書（様式1）（以下、「使用申請書」という。）を岡山理科大学総合機器センター長（以下、「センター長」という。）に提出するものとする。

- 2 使用することができる機器は、別途定める。なお、これらの機器は研究・社会連携機構会議で審議し、決定する。
- 3 センター長は、使用申請書が適当であると認めた場合に許可するものとする。
- 4 機器等は、本学の教育研究に支障のない範囲において使用させるものとする。
- 5 使用申請書は5年間、保管するものとする。

(使用時間)

第3条 使用時間は、原則として月曜日から金曜日まで（祝祭日を除く。）の午前9時から午後5時までとする。

(使用方法)

第4条 原則として使用者は、各装置の責任者又は利用指導者による講習を受けた後、機器等の運転及び操作を行うものとする。

- 2 使用者は、各装置の使用に当たって注意義務を厳守するものとする。
- 3 使用に当たっては、機器等の使用要領及び装置責任者又は利用指導者の指示に従うものとする。
- 4 使用者は、実験室の清潔を保つとともに、使用後は整理整頓を行い、備付けの使用記録簿に必要事項を記入し、速やかに使用の終了を装置責任者又は利用指導者に連絡するものとする。また、この使用記録簿は5年間保管するものとする。
- 5 使用に際して必要な消耗品等は、使用者が用意するものとする。

(測定試料)

第5条 使用者は、危険性のある試料を使用する場合は、事前に装置責任者又は利用指導者の許可を得るとともに、使用中及び使用後に清掃その他万全の措置を講ずるものとする。

(使用者義務)

第6条 使用に際し、事故の責任が当方にならない場合は、使用者がその責めを負うものとする。

2 重大な過失により生じた故障等については、使用者がその修理等経費を負担するものとする。

(使用料金)

第7条 使用者は、機器等の使用に応じて別途定めた使用料を負担するものとする。なお、これらの使用料は研究・社会連携機構会議で審議し、決定する。

(規程違反)

第8条 本規程に違反した場合には、使用を停止することがある。

(報告)

第9条 使用者は、機器等を使用して得た成果に関する論文等を公表した場合、可能な限りその論文等をセンター長に提出するものとする。

(改廃)

第10条 本規程の改廃は、研究・社会連携機構会議及び大学協議会の審議を経て、学長が決定する。

附 則

この規程は、平成20年4月1日から施行する。

附 則

この改正規程は、平成22年4月1日から施行する。

附 則

この改正規程は、平成24年4月1日から施行する。

附 則

この改正規程は、平成27年4月1日から施行する。

附 則

この改正規程は、平成28年4月1日から施行する。

附 則

この改正規程は、平成29年4月1日から施行する

附 則

この改正規程は、平成29年6月23日から施行する。

附 則（令和２年９月１日 決裁）

この改正規程は、令和２年９月１日から施行する。

様式1

岡山理科大学総合機器センター学外者使用申請書

平成 年 月 日

岡山理科大学総合機器センター長 殿

下記のとおり使用したいので許可願います。なお、使用に際しては岡山理科大学総合機器センター設置機器・設備の学外者使用に関する規程に従います。

使用責任者	印	所 属 機 関	機関名等	
職名			所在地(Tel.)	
使用者数	名			
使用機器・ 設備名		機器責任者		印
使用期間	平成 年 月 日()	時 分から	平成 年 月 日()	時 分まで
使用目的(具体的にご記入ください。)				
支 払 ・請求書	(請求先) 住所 〒 氏名			

* 提出場所 岡山理科大学総合機器センター

上記の申請内容にて、使用を許可いたします。

平成 年 月 日

岡山理科大学総合機器センター長

印

学外者使用機器一覧・料金表（税込）

2024年4月1日

No.	機器名	型番	学外者利用料金
1	電子スピン共鳴測定装置	日本電子 JES-PX2300	1,500 円／時間
2	磁気特性測定装置	Quantum Design MPMS XL5	15,000 円／日
3	走査型電子顕微鏡	日本電子 JSM-6490	<ul style="list-style-type: none"> ・ 2,500 円／4 時間 ・ 10,000 円／4 時間（依頼：観察のみ） ・ 15,000 円／4 時間（依頼：観察・元素分析）
4	飛行時間測定型質量分析計	ブルカー MALDI TOF/TOF MS autoflex speed	<ul style="list-style-type: none"> ・ 5,000 円／時間 ・ 10,000 円／1 サンプル（依頼測定）

※2023 年度第 10 回研究・社会連携機構会議で承認されており、2024 年 4 月 1 日より上記価格で運用する。

様式 1

岡山理科大学総合機器センター学外者使用申請書

令和 年 月 日

岡山理科大学総合機器センター長 殿

下記の通り使用したいので許可願います。なお、使用に際しては別紙規程に従います。

使用責任者	印	所 属 機 関	機関名等	
職名				
使用者数	名		所在地 (Tel.)	
使用機器・設備名		機器責任者	印	
使用期間	令和 年 月 日 () 時 分から 令和 年 月 日 () 時 分まで			
使用目的 (具体的にご記入ください)				
支 払 ・ 請求書	(請求先) 住所 〒 氏名			

* 提出場所 岡山理科大学総合機器センター

上記の申請内容にて、使用を許可いたします。

令和 年 月 日

岡山理科大学総合機器センター長

印

○岡山理科大学における私立学校施設整備費補助金及び私立大学等研究設備整備費等補助金で購入する大型機器の選定に関する申合せ

(目的)

第1条 この申合せは、岡山理科大学で行われる特色ある研究の活性化及び推進のため、私立学校施設整備費補助金及び私立大学等研究設備整備費等補助金（以下、「補助金」という。）で購入する大型機器の選定について定めるものとする。

(選定)

第2条 補助金で購入する大型機器の選定については、岡山理科大学研究・社会連携機構（以下、「研究・社会連携機構」という。）が、学内で購入希望機器の公募を行う。

2 購入希望機器の申請をした責任者は、研究・社会連携機構が開催する選定会議でプレゼンテーションを行う。

3 選定会議の構成員は、副学長、学部長、事務局長及び研究・社会連携センター教員の中から、研究・社会連携機構長が指名した者とする。

4 研究・社会連携機構会議は、選定会議の結果を受け、順位を付して学長に報告する。

5 学長は、学長会議における審議を経て、購入する大型機器を決定する。

(事務)

第3条 補助金で購入する大型機器に関する事務は、研究・社会連携部が行う。

(改廃)

第4条 この申合せの改廃は、研究・社会連携機構会議の審議を経て学長が決定する。

附 則

この申合せは、平成28年12月16日から施行する。

附 則

この改正申合せは、平成29年4月1日から施行する。

附 則 （令和2年9月1日 決裁）

この申合せは、平成2年9月1日から施行する。

附 則 （令和3年1月12日 第36回学長会議）

この改正申合せは、令和3年2月1日から施行する。

附 則 （令和4年5月24日 第7回学長会議）

この改正申合せは、令和4年6月1日から施行する。

岡山理科大学総合機器センターにおける機器の学内使用に関わる基準

(目的)

第1条 この基準は、岡山理科大学総合機器センター（以下、「センター」という。）規程第9条第1項に基づき、センターが管理する機器（以下、「管理機器」という。）を学内の研究者等（以下、「学内者」という。）が利用するにあたって必要な基準等を定めるものとする。

(機器の区分と修理負担)

第2条 管理機器は、保守条件により以下の区分に分類し、その区分ごとに修理費を定める。

- (1) 保守契約機器 年間保守契約に加入するため、契約内の修理費は発生しない。契約外の修理費の負担は第3条に従う。保守契約に加入することのできる期間は、原則、機器設置後20年間とする（機器の設置年度の数に20を足した数の年度まで保守契約加入可）。
- (2) オンコール機器A 年間保守契約に加入せず、修理はスポットで行う機器で、修理費の負担は第3条に従う。
- (3) オンコール機器B 年間保守契約に加入せず、修理はスポットで行う機器で、修理費は100%ユーザー負担。
- (4) 保守対象外機器 業者の修理サポートが終了している場合や1年以内に廃棄を予定している場合など。

(修理基準)

第3条 管理機器の修理の基準は以下の通りとする。

- (1) 修理費が25万円以内の場合は、当該年度のセンター運営費予算の修繕費（以下、「センター修繕予算」という。）に鑑み、全額をセンター負担とする。
- (2) 修理費が25万円を超え、センター修繕予算の4分の1以内の場合は、総合機器センター会議（以下、「センター会議」という。）で審議（メール審議含む）（以下、「審議」という。）し、了承を得た場合に限り、全額をセンター負担とする。
- (3) 修理費がセンター修繕予算の4分の1を超え、かつ、修理を当該年度の9月30日以前に希望する場合、センター会議で審議し、了承を得た場合に限り、センターは修繕予算の4分の1を上限として負担する。残額はユーザー負担とする。
- (4) 修理費がセンター修繕予算の4分の1を超え、かつ、10月1日以降に修理を希望する場合は、修理希望日時点で修繕予算残額を確認後、センター会議で審議し、センターとユーザーの負担額を決める。
- (5) オンコール機器AおよびBは故障時にのみ修理を行うものとし、定期点検や予防を目的とした点検・部品交換などは原則全額ユーザー負担とする。

(使用料)

第4条 学内者が管理機器を使用するにあたっては、第2条の区分ごとに定められた使用料を年額として支払う。

2 使用料を変更する場合は、事務局と協議の上、行うものとする。

- (1) 保守契約機器
 - ア ユーザーグループから保守契約額の27%を使用料として徴収する。27%の内訳（負担教員、その金額）に関してはユーザーグループに一任する。
 - イ アに加えユーザーから、研究室単位で一律2千円を徴収する。
- (2) オンコール機器A
 - ア ユーザーから、研究室単位で一律2万円を徴収する。
- (3) オンコール機器B
 - ア 使用料は徴収しない。
- (4) 保守対象外機器
 - ア 使用料徴収しない。
- (5) 核磁気共鳴装置（NMR）維持に必要な液体ヘリウム代

ア 液体ヘリウム代のユーザー負担分は、装置ごとにユーザー（研究室）数に5万8千円を乗じて算出する。この負担金の内訳（負担教員、その金額）に関してはユーザーグループに一任する。

（事務）

第5条 この基準の事務は、研究・社会連携部が担当する。

（改廃）

第6条 この基準の改廃は、総合機器センター会議及び研究・社会連携機構会議の審議を経て学長が決定する。

附 則 （令和3年6月30日 決裁）

この基準は、令和3年7月1日から施行する。

附 則 （令和4年3月2日 第13回研究・社会連携機構会議）

この改正基準は、令和4年4月1日から施行する。

○岡山理科大学研究・社会連携機構総合機器センターにおける液体窒素供給に関する
申合せ

第1条（目的）

この申合せは、岡山理科大学の教育と研究に必要な液体窒素の円滑な供給について定めるものとする。

第2条（利用者）

1. 本学の教職員および学生であり、総合機器センター（以下、「センター」という。）が開催する液体窒素（他高圧ガス）取扱講習会を受講した者。
2. 総合機器センター長（以下、「センター長」という。）が認めた者。

第3条（小口利用）

1. 液体窒素を30リットル未満で利用する場合（以下、「小口利用」という。）は、小口利用者が、B7号館東隣の液体窒素供給所の100リットル容器から自らの責任で汲み出し、必要事項を備え付けの記録簿に記入すること。
2. 液体窒素供給所にて汲出しを行う場合は、必ず扉を全開にして2名以上で汲出しを行うこと。
3. 液体窒素（他高圧ガス）取扱講習会を受講後、初めて液体窒素供給所で汲出しを行う者は、センター職員や教員、以前に汲出し経験のある者のいずれか1名を必ず同伴の上で汲出しを行うこと。

第4条（大口利用）

1. 液体窒素を30リットル以上、利用する場合（以下、「大口利用」という。）は、供給希望日の5日前までにセンター担当職員に申込みすること。なお、取消は、遅くとも前日までにセンター担当職員に確実に連絡すること。
2. 容器への充填はセンター担当職員が行う。センター担当職員不在の場合は保安係員等（保安技術管理者、同代理者、保安係員及び同代理者）が行う。

第5条（利用時間）

1. 小口利用は、午前9時から午後5時までとする。
2. 大口利用者への供給は午前9時から午後4時までの間に行うこととする。
3. センター担当職員の勤務時間外および土・日・祝日の供給は行わない。
4. 長期休暇における大口利用は利用者が5日前までに休暇中の使用予定量をセンター職員に申し込み、休暇前に供給を行う。

第6条（供給不能時の措置）

1. 装置等の不備で供給に支障ある場合は、速やかにセンター担当職員より利用者に連絡する。

2. 他の理由により供給に支障のある場合、利用者の申出により100リットル容器で業者から購入を行うが、この場合の必要経費は利用者が負担するものとする。

第7条（供給価格の設定）

1. 利用者は液体窒素の使用量に応じて、別途定めた使用料を負担するものとする。なお、使用料は総合機器センター会議で審議し、研究・社会連携機構会議で決定する。

2. 利用料金は毎月月末に集計し、定期的に利用者に請求する。

第8条（ユーザー責任者）

ユーザー責任者はセンター長が兼務し、事務手続きは総合機器センターが行う。

第9条（罰則）

この申合せに違反した利用者に対して、ユーザー責任者は違反の程度に応じて注意または、供給一時停止などの措置を講じることができる。

第10条（改廃）

この申合せの改廃は、研究・社会連携機構会議の審議を経て学長が決定する。

附 則

この申合せは、平成29年10月3日から施行する。

附 則 （令和2年9月1日決裁）

この改正申合せは、令和2年9月1日から施行する。

○岡山理科大学高圧ガス危害予防規程

第1章 総則

(目的)

第1条 岡山理科大学高圧ガス危害予防規程（以下「本規程」という。）は、高圧ガス保安法第26条第1項の規定に基づき、岡山理科大学（以下「本大学」という。）におけるヘリウム及び窒素の高圧ガス製造、貯蔵その他の取り扱いを規制し一般高圧ガス保安規則を補い、保安維持に必要な事項を定め、よって人的及び物的損傷を防止し、公共の安全を確保することを目的とする。

(用語の定義)

第2条 一般高圧ガス保安規則、容器保安規則において、使用する用語の例による外、次のように定める。

- (1) 保安規則等 一般高圧ガス保安規則、容器保安規則及びこれらに基づく告示、通達等をいう。
- (2) 特別規程 法に依り制定することが義務づけられた規程等をいう。
- (3) 規程類 本大学が制定した規程、規則、基準、規格等をいう。
- (4) 協力会社 工事に関連する作業を行う下請会社、輸送業者、外注業者等をいう。

(危害予防規程の位置付け等)

第3条 本規程は、本大学の特別規程であり、本大学においては何人も本規程を遵守し、法令及び本規程を遵守するための指示に従わなければならない。

- 2 危害予防規程は別に定める保安教育計画と不可分の関係にあり、一体のものとする。

第2章 保安管理体制

(保安管理組織)

第4条 保安管理の組織は原則として、次のように定める。

- (1) 保安統括者は保安管理の全般を統括する最高責任者とする。
- (2) 保安技術管理者は技術事項全般を統括管理する。
- (3) 保安係員はそれぞれ所管の製造施設の区分の保安管理を分担する。

- 2 本大学の保安管理組織と職制の関係は別紙1の通りとする。

(保安統括者等の選任)

第5条 加計学園理事長（以下「理事長」という。）は学長を保安統括者として、また総合機器センター長（以下「センター長」という。）をその代理者として任命する。

2 学長は、運転の管理及び作業者の監督を行う者を保安技術管理者、保安係員及びこれらの代理者として任命する。

3 保安技術管理者、保安係員及びこれらの代理者は製造保安責任者免状を有し、かつ、保安に関する十分な知識及び経験を有するものとする。

(関連する規程類)

第6条 本規程の細部を明かにするため、以下の各号に掲げる規程類を制定する。

(1) 高圧ガス製造設備取扱基準

安全な運転方法、操作等を定める。

(2) 検査点検実施基準

巡視点検、定期自主検査の方法、期間及び検査点検箇所等を定める。

(3) 異常状態処置基準

製造設備の不調、故障、事故災害に対する応急措置、対策及び緊急停止措置等を定める。

(4) 電気、水等管理基準

電気、水等の用役の管理基準及び不調、故障に対する応急措置を定める。

(5) 充填、移動等管理基準

充填、移動等の作業及び管理に関する基準を定める。

(6) 設備管理基準

保全工事管理、保安設備取扱、測定機器取扱、火気取扱、工具防具取扱、立入制限等の管理に関する基準を定める。

(規程類の制定の方法等)

第7条 保安技術管理者は第6条に定める規程類を保安統括者、保安係員及び、その代理者の意見をきき、制定し、また必要により改正する。

2 規程類は法令等及び本規程の保安基準に合致するものとする。

(保安管理の記録)

第8条 保安に関する必要事項は、それぞれの責任者が記録し、保安技術の向上に資する。また重要な記録は、関係する管理者の検印を受け、期間を定めて保存する。

(保安査察)

第9条 学長は年1回、高圧ガス施設の保安状況を査察し、保安統括者等の意見をきき、保安確保に関し、指導する。

第3章 保安統括者等の職務

(保安統括者及び代理者の職務)

第10条 保安統括者は高圧ガス施設全般の保安に関する業務を統括し、保安教育を実施する。

- 2 保安統括者は理事長に対し、高圧ガス施設の保安に関する報告及び提案を行い、その指示をうける。
- 3 保安統括者の代理者は保安統括者を補佐し、何らかの理由で保安統括者が職務を行うことができない場合にその職務を代行する。

(保安技術管理者及び代理者の職務)

第11条 保安技術管理者は保安に関する技術的事項全般を統括管理し、保安統括者を補佐し、保安係員を指揮し、保安教育を実施する。

- 2 保安技術管理者は、第7条に基づき、規程類を制定し、改正整備する。
- 3 保安技術管理者の代理者は、保安技術管理者を補佐し、何らかの理由で保安技術管理者が職務を行うことができない場合にその職務を代行する。

(保安係員及び代理者の職務)

第12条 保安係員は技術職員の高圧ガス製造設備の取り扱いにかかわる保安について、直接指揮監督する。

- 2 保安係員は製造設備の位置、構造、設備及び製造の方法が保安規則等で定められた技術上の基準に適合するように監督する。
- 3 保安係員は「高圧ガス製造設備取扱基準」の作成に関し助言し、作業者に周知させ、安全な運転及び操作を行うよう訓練し監督する。
- 4 保安係員は運転管理について記録し、保存する。
- 5 保安係員は製造設備の巡視点検及び定期自主検査を「検査点検実施基準」に従って実施又は監督し、かつ記録する。また、その結果に基づく措置を行う。
- 6 保安係員は「異常状態措置基準」の作成に関し助言を行い、措置基準を関係者に周知させる。
- 7 保安係員は保安教育計画の作成に関し助言を行い、実施計画を作成する。また関係者に対し、保安教育訓練を実施する。
- 8 保安係員の代理者は保安係員が何らかの理由で職務を行うことができない場合にその職務を代行する。

第4章 運転操作等に関する保安管理

(運転及びその管理を行う者)

第13条 保安係員は運転を管理し、作業者の運転及び操作を監督する。

- 2 保安上重要な運転及び操作は熟練者が行い、また未経験者が従事する時は熟練者が直接監督する。

(使用手続き等)

第14条 高圧ガス施設において高圧ガス製造設備を使用して作業を行う者は、使用年月日、目的、使用者名等をあらかじめ、保安統括者に届け出る。

- 2 作業は保安係員或いはセンター長があらかじめ定めた技術職員の立ち会い、又は指導のもとで行う。ただし専任の従事者はこの限りではない。
- 3 高圧ガス製造設備を使用した者は、その運転等の状況を正確に記録する。

(運転操作等に関する規程類の作成及び実施)

第15条 次に掲げる規程類を可能な限り標準化して作成し、関係者に周知させる。また規程類はプロセス又は設備の変更等に応じ改訂整備する。

(1) 高圧ガス製造設備取扱基準

高圧ガス製造設備の使用にかかわる保安及び作業の具体的な基準について定める。

(2) 巡視点検基準

巡視点検基準を定め、製造設備の使用開始時及び使用終了時に、且つ1日1回以上頻繁に、施設を巡視点検して保安の確認を行い、その結果を記録し、必要な対策をとる。

(3) 電気、水等管理基準

電気、水等の用役は基準を定めて管理する。

(4) 充填、移動等管理基準

充填、移動の作業及び、管理に関する基準を定める。

(運転、操作等の記録)

第16条 保安係員は、運転、充填等製造に関する保安上必要な事項を記録し、関係者に閲覧し、3年間保管する。

第5章 施設に関する保安管理

(法令に定められた施設の技術基準)

第17条 保安係員は高圧ガス保安法第8条第1号に定められた施設の技術基準に関し、施設が保安規則等に適合するよう監督する。

(位置)

第18条 高圧ガス製造施設の位置は、その貯蔵設備及び処理設備の外側から、第1種保安物件(学校等)に対しては第1種設備距離以上、第2種保安物件(人家等)に対しては第

2種設備距離以上の距離をとるものとする。

(移動式製造設備の位置)

第19条 移動式製造設備は引火性若しくは、発火性のものの堆積した場所の付近に停止させない。

- 2 移動式製造設備により製造を行う時は、当該製造設備の外側から、第1種保安物件に対しては8メートル以上、第2種保安物件に対しては6メートル以上の距離をとらなければならない。

(建物と障壁)

第20条 高圧ガス製造設備を設置する室及び容器置場の材質は不燃材料とする。

- 2 圧縮機と充填室及び容器置場との間には厚さ12センチメートル以上の鉄筋コンクリート造り又は、これと同等以上の強度を有する障壁を設けるものとする。
- 3 圧縮機を据え付ける床は、堅固な基礎によるものとし、圧縮機の据え付けは、振動を防ぐための処置を講じる。

(容器置場)

第21条 充填容器等は充填容器及び残ガス容器に区分して容器置場に置くものとする。

- 2 容器置場には、計量器等作業に必要なもの以外の物を置いてはならない。
- 3 充填容器等については、その温度が摂氏40度を越えないよう必要な措置を講じる。
- 4 充填容器等については、常に転落、転倒により、衝撃及びバルブの損傷を起こすことのないよう必要な防止措置を講じる。

(耐圧と気密)

第22条 設置する高圧ガス設備は、常用の圧力の1.5倍以上で行う耐圧試験及び常用の圧力以上で行う気密試験に合格したものでなければならない。

(設備の強度等)

第23条 高圧ガス設備は常用の圧力の2倍以上の圧力で降伏を起こさないような肉厚を有するものでなければならない。

- 2 導管は腐蝕し難い材料又は防蝕の措置を講じたものを使用し、振動を防止するための措置を講じる。

(安全装置)

第24条 安全装置は次に掲げる基準によるものとする。

- (1) 安全装置は常用の圧力を相当程度異にし、又は異にする恐れのある区分毎に設ける。
- (2) 安全弁の放出口は、雨水、異物等が入らないようにし、安全な方向に向ける。

(3) 安全弁に元バルブを設けた場合、又は安全弁の出口側にバルブを設けた場合は、その元バルブまたは出口側バルブの閉開が明かに判るようにし、封印弁とし、固定措置を行う。

(圧力計)

第25条 圧縮ガスの高圧ガス設備には圧力計を設け、その圧力計の最大目盛は常用の1.5倍以上3倍以下とする。

(液面計)

第26条 500リットル以上の貯槽には液面計を設ける。

(設備管理の規程類の作成及び実施)

第27条 保全工事管理、保安設備取扱、測定機器取扱、火気取扱、工具防具取扱、立入制限等の設備の管理に関する基準を「設備管理基準」として作成し、常に整備して関係者に周知させる。

(設備管理の記録)

第28条 施設の履歴、保全等に関する必要事項は記録し、重要な記録は保安統括者等の検印を受け保存する。

(施設の検査)

第29条 定期自主検査に関する検査方法、検査頻度及び検査箇所を選定方法は、「検査点検基準」として具体的に定め、保安係員が実施又は監督し、必要な対策を行う。その結果は記録する。

(工事をを行う時の保安管理)

第30条 施設の補修等工事をを行う時は、保安管理基準を保安規則に従って定め、予め計画をたて、関係者と協議し次のように処置する。

- (1) 工事全般に関する責任者を定め、関係者に対し、引火、爆発、ガス中毒又は酸欠に関する教育を行い、責任者監視の上工事をを行う。
- (2) 保安係員は工事着手前にパージ、清掃、その他の保安措置を確認し、また工事完了及び運転開始に際しても、保安措置を確認する。
- (3) 設備内で作業を行う場合は系内を完全に空気置換し、ガス中毒、及び酸欠の防止を確保する。

(施設を新增設する時の保安管理)

第31条 施設を新增設する時は、保安係員を早い時期に決定し、運転基準、設備管理基準等を定め、かつプロセスの保安に関する重点を明確にして、関係者に周知させる。

第6章 異常状態に対する処置

(不調、故障に対する処置)

第32条 運転又は用役の不調、故障に対する処置は異常状態処置基準、電気、水等管理基準に従って、関係者を教育訓練し、適切に実施する。また異常の原因を調査し、対策を検討する。

(事故、災害に対する措置)

第33条 事故、災害（近隣の火災を含む。）を発見した場合は、所要の警報を発すると共に、直ちに保安係員又は大学運営事務部、危機管理室、正門インフォメーション室等に通報する。

2 保安係員は、前項の通報を受けた場合又は自らそれを知った場合は、応急措置を指示し、また、直ちに避難警告、ガスの放出、警察署、消防署、岡山市消防局予防課等への通報等必要に応じ適切な措置をとると共に保安統括者及びセンター長に報告する。

(緊急運転停止)

第34条 緊急に運転を停止する必要ありと判断される災害発生を発見した場合は、保安統括者等の命令をまたず、直ちに停止措置を行う。

(災害現場の応急措置)

第35条 災害発生時の応急措置については、保安統括者、センター長、保安管理技術者、保安係員又はあらかじめ指定された者の指示に従う。

(異常状態に対する措置の訓練)

第36条 保安統括者は、異常状態措置基準に従って訓練計画をたて、災害規模に応じた緊急措置判断力の養成、緊急運転停止操作法の熟知に関する訓練を行う。

(人身事故に対する措置)

第37条 人身事故が発生した時の緊急体制を定め、救急箱、担架等の救急用具を設置し、関係者を訓練する。

(災害再発防止)

第38条 保安係員は、災害その他異常状態が発生した時は、その状況の詳細な調査を行い、これの原因を究明して、学長に報告しなければならない。

2 学長は前項の報告に基づき、災害の再発防止のための適切な措置を講じる。

(異常状態に関する記録)

第39条 異常の状況、時期、措置、対策等を記録し、保存する。また、その結果を検討し、保安技術の向上に資する。

第7章 地震に対する措置

(情報入手および予備電源確保)

第40条 保安統括者は、地震の情報の入手手段を確保する。地震時における確実な情報入手のために、複数の手段や予備電源等を確保する。

(情報の処理および伝達)

第41条 保安統括者は、次に掲げる事項について、本大学の安全対策マニュアル及び防火・防災・避難訓練マニュアルに準じた措置を講じる。

- (1) 緊急時の対応組織
- (2) 本大学構内の教職員および学生、入構中の協力会社社員、来訪者等の数、所在場所を把握する措置
- (3) 情報の伝達方法、伝達経路
- (4) 情報の伝達が困難な場合の措置
- (5) 本大学構外の教職員および学生、通勤または通学途上の教職員および学生に対する措置

(教育訓練)

第42条 保安統括者は次に示す教育訓練を従事者等に対して定期的を実施し、防災活動等の習熟を図るとともに、訓練結果などに応じて措置内容等の見直しを行う。

- (1) 地震に対する心構え、緊急時の体制等
- (2) 急措置訓練
- (3) 避難訓練
- (4) 本大学構内緊避難場所での食糧・必需品の確保確認
- (5) その他必要な教育訓練

第8章 保安教育及び規程類の周知

(保安教育の計画及び実施)

第43条 別に制定した保安教育計画に基づき、関係者に対し、保安意識の高揚、必要な規程類の周知徹底、保安技術の向上、異常状態に対する措置等につき教育及び訓練を行う。実施した結果は記録し、活用する。

(本規程及び規程類の周知並びに活用)

第44条 本規程は関係者に教育して、周知徹底させ、規程類は対象者別に必要な規程を重点に教育訓練し活用する。

(本規程に違反した者の措置)

第45条 本規程及び規程類に違反した者に対しては、再び違反のないように必ず保安に関する再教育を行うものとする。

第9章 協力会社の保安管理

(管理監督の方法)

第46条 協力会社の保安上の責任範囲を具体的に定め、保安係員は協力会社の作業基準の作成を指導し、その従業員が、基準を遵守するよう監督する。また、規程類のうち協力会社に必要なものを抜粋して与え、遵守するよう監督する。

(保安教育)

第47条 協力会社の従業者には、別に定めた保安教育計画に従い教育を実施し、また協力会社の行う教育を指導し、保安を確保する。

第10章 本規程の制定及び変更

(改廃)

第48条 本規程の改廃は、研究・社会連携機構会議及び大学協議会の審議を経て、学長が決定する。

(届出)

第49条 学長は制定又は変更する本規程について、監督官庁へ届出なければならない。

附 則

この改正規程は、平成27年4月1日から施行する。

附 則

この改正規程は、平成28年4月1日から施行する。

附 則

この改正規程は、平成29年4月1日から施行する

附 則 (平成31年4月1日決裁)

この改正規程は、平成31年4月1日から施行する。

附 則 (令和2年7月29日大学協議会)

この改正規程は、令和2年7月29日から施行する。

附 則 (令和2年8月31日決裁)

この改正規程は、令和2年8月31日から施行する。

附 則 (令和4年4月1日 決裁)

この改正規程は、令和4年4月1日から施行する。

別紙1



第1章 総則

(目的)

第1条 岡山理科大学高圧ガス保安教育計画（以下「本計画」という。）は、高圧ガス保安法第27条第1項の規定並びに岡山理科大学高圧ガス危害予防規程第42条第1項の規程に基づき、岡山理科大学（以下「本大学」という。）の教職員・学生に対して保安に関する教育計画を定め、これに従って保安教育を実施し、もって人的及び物的損傷を防止し、公共の安全を確保することを目的とする。

(用語の定義)

第2条 危害予防規程第2条による。

(教育実施責任者及び教育訓練指導者)

第3条 保安教育は次の区分に従って実施する。

- (1) 教育実施責任者は、教育訓練を円滑に推進する責務を有し、保安統括者、同代理者をこれにあてる。
- (2) 教育訓練指導者は、従業する教職員・学生に自ら指導することを任務とし、保安技術管理者・同代理者又は保安係員をこれにあてる。
- (3) 保安教育の実施にあたり必要ある場合は、学識経験者に教育訓練の指導を委嘱することができる。

(本計画の位置付け等)

第4条 本計画は本大学の特別規程であり、高圧ガス製造施設において高圧ガス作業に従事する教職員・学生に対して行う保安教育はこの規定するところにより実施する。

2 本計画は、別に定める危害予防規程と不可分の関係にあり、一体のものとする。

第2章 教育体制

(教育実施責任者及び教育訓練指導者の選任)

第5条 加計学園理事長（以下「理事長」という。）は、教育実施責任者に学長を、教育実施責任者の代理者に総合機器センター長を選任する。

2 学長は教育訓練指導者に保安技術管理者・同代理者又は保安係員のうちから選任する。

3 学長は必要により学識経験者を教育訓練指導者として委嘱することがある。

(教育訓練実施責任者及び教育訓練指導者の職務)

第6条 教育実施責任者は、本計画の作成及び整備を行うとともに実施計画の作成及び推進

することを職務とする。

2 教育訓練指導者は、保安教育訓練の実施、指導、評価、記録及び資料の作成にあたることを職務とする。なお、必要に応じ教育実施責任者の行う実施計画の作成及び推進に参画する。

(教育対象者)

第7条 保安教育は教職員・学生を対象として次の区分に従い、その業務の範囲、内容に応じて、それぞれ適切な教育計画を作成し保安教育を実施する。

(1) 高圧ガス製造にかかわる教職員・学生

ア 幹部

イ 現場監督者

ウ 現場従業者

エ 未経験の現場従業者

(2) 防災関係者の教育訓練

(教育訓練の実施計画)

第8条 本計画は総合計画と実施計画とに分け、次のとおり作成する。

(1) 総合計画は本大学全体にわたる本計画を長期計画として作成する。

(2) 実施計画は毎年1回具体的に定め、教育の進行につれて修正し、計画と実施にずれがないようにする。

(3) 実施計画は領域毎に別紙の様式により教育対象者、教育訓練項目、方法、順序、時間数、場所等をもり込んで作成する。

(教育訓練の推進)

第9条 教育訓練項目及び教育対象者の教育訓練進度表を作成し、教育訓練の進度を点検し、促進を図る。

(教育訓練の記録)

第10条 実施した教育訓練の資料、テキスト、内容、時間数等を記録し、2カ年間保存する。

(資格の取得)

第11条 高圧ガス製造保安に関する技術、技能の向上を図るため設備の取扱者、教職員・学生に高圧ガス製造保安責任者等の法定資格並びにその他各種の資格を取得するよう推進する。

(改善の提案)

第12条 高圧ガス製造にかかわる教職員・学生及び防災関係者あるいは一般教職員から、保安に関する改善提案を受理し、優秀提案で実施に移せるものには、表彰を行うなど保安意識の高揚と保安の向上を図る。

第3章 教育の資料等

(資料)

第13条 教育実施責任者等は、次に掲げる資料を整備して活用し、教育訓練の効率向上を図らなければならない。

- (1) 関係法規、基準規格類、学会、協会誌、関係業界で作成した資料等
- (2) 規程類、統計、報告、設備配置図、機器組立図等
- (3) 設備機器取扱書、学術参考書等

(テキスト)

第14条 教育訓練指導者は、前条の資料等により教育内容及び教育対象者に適合したテキストを作成し、教育実施責任者の承認を得て、活用するものとする。

第4章 教育の方法及び時期

(学内教育)

第15条 職場規律の確立及び技術、技能の訓練を業務遂行の一環として、職場を教育訓練の場とし、個人の教育訓練を主体として平素から実施しなければならない。

2 前項の教育は、必要に応じて職場を離れ、集合教育としての機会を設けて実施しなければならない。

(学外教育)

第16条 保安意識の高揚、保安技術、災害防止等に関する講習、及び集合訓練並びに製造保安責任者試験等に関連して行われる講習等には、製造設備の取扱者、その他教職員を積極的に参加させるものとする。

(機会教育)

第17条 前2条の規程にかかわらず次のような場合は、機会を失わないように、必要な保安教育を遅滞なく実施する。

- (1) 施設を新設するとき。
- (2) 製造方法又は設備等を変更するとき。
- (3) 法規又は規程類が変更されたとき。
- (4) 従業者の移動、昇進を行うとき。
- (5) 異常状態が発生したとき。

- (6) 危害予防規程及び規準等に違反した者があったとき。
- (7) 製造保安責任者等の試験を受けるとき。

第5章 保安教育の内容

(保安教育内容)

第18条 保安教育は次の事項を主な内容として、教育対象者別に計画を作成する。

- (1) 保安意識の高揚に関すること。
- (2) 法規及び規程等に関すること。
- (3) 製造及び取り扱う高圧ガスの技術に関すること。
- (4) 事故・災害時に対する教育訓練に関すること。
- (5) 製造設備の保安技術に関すること。
- (6) その他必要事項

第6章 対象者別の教育内容

(幹部の教育訓練)

第19条 現場監督を指揮する幹部に関する教育は、学外における講習会、見学会に努めて参加せしめると共に、自習用資料の提供を併用するなど次の事項につき推進する。

- 1 保安意識に関すること。
 - (1) 公共の安全確保の重要性
 - (2) 保安に対する社会情勢
 - (3) 事故・災害が事業に及ぼす影響
 - (4) 保安管理の強化
- 2 法規及び規程類に関すること。
- 3 製造又は取扱う高圧ガスの技術に関すること。
 - (1) 高圧ガスの物性
 - (2) 製造方法の保安技術
 - (3) 製造設備上の保安技術
 - (4) 危険度の評価
 - (5) 新しい保安技術に関する情報
- 4 事故・災害時に関すること。
 - (1) 事故・災害時の応急措置
 - (2) 事故・災害の原因及び対策
 - (3) 地震・台風等天災に対する措置

- (4) 防災の訓練及び指揮
- (5) 異常状態に関する情報
- 5 その他高圧ガス保安に関すること。
(現場監督者の教育訓練)

第20条 保安係員及び担当者に対する教育は、学外、学内教育訓練の併用によりの確な判断力及び指導力を養成することを目的とし、次の事項につき推進する。

- 1 保安意識の高揚に関すること。
 - (1) 公共の安全確保の重要性
 - (2) 事故・災害が事業に及ぼす影響
 - (3) 保安管理の強化
- 2 法規及び規程類に関すること。
 - (1) 関係法律、規則のうち重要事項
 - (2) 危害予防規程及び規準類
- 3 製造又は取り扱う高圧ガスの性質に関すること。
 - (1) 高圧ガスの物性
 - (2) 漏洩、噴出、拡散、火災、爆発等に対する危険性
 - (3) 有毒性及び有害性
 - (4) 設備資材への影響
- 4 運転、操作等の保安技術に関すること。
 - (1) 製造技術
 - (2) 運転基準類
 - (3) 運転基準類の作成及び改訂の方法
 - (4) 保安設備等の技術及び取り扱い訓練
- 5 製造設備の保安技術に関すること。
 - (1) 保全技術
 - (2) 保全に関する基準類
 - (3) 工事に関する技術、技能及び保安対策
 - (4) 計器類に関する知識及び取り扱い訓練
 - (5) 危険度の評価
- 6 異常状態に対する措置に関すること。
 - (1) 異常状態の発見方法

- (2) 不調・故障時の措置及び訓練
- (3) 事故・災害時の応急措置及び対策
- (4) 地震・台風等の天災に対する措置
- (5) 防災の訓練及び指揮

7 仕事の教え方に関すること。

- (1) 仕事の教え方、改善の仕方、指揮監督の方法
- (2) 環境の改善方法

8 その他高圧ガスの保安技術に関すること。

(現場従業者の教育訓練)

第21条 現場従業者に対する教育訓練は、職場内教育を重点として、前条各項目を具体的に、実地に即して行う。とくに運転技術、保安技術など習熟を要する技術の向上と、製造ガスの物性、法規、規程類の熟知など知識の向上と、異常状態に対する訓練等を重点として実施する。

(未経験の現場従業者の教育訓練)

第22条 高圧ガスに関する作業を初めて行う従業者及び熟練度の低い従業者に対する教育訓練は、前条に準じて行うこととし、特に基礎的知識及び技能に重点を置き、繰り返し実施して修得させる。

(防災関係の教育訓練)

第23条 防災に関係する従業者には対象別に第19条乃至第22条の教育訓練を行うとともに、防災訓練を重点として教育する。

第7章 協力会社従業者の教育訓練

(協力会社従業者の教育訓練法)

第24条 保安上重要な作業を協力会社等に行わせるときは、教育訓練指導者が現場において、その都度教育する。

第8章 本計画の制定及び変更

(改廃)

第25条 本計画の改廃は、研究・社会連携機構会議及び大学協議会の審議を経て、学長が決定する。

附 則

この改正計画は、平成27年4月1日から施行する。

附 則

この改正計画は、平成28年4月1日から施行する。

附 則

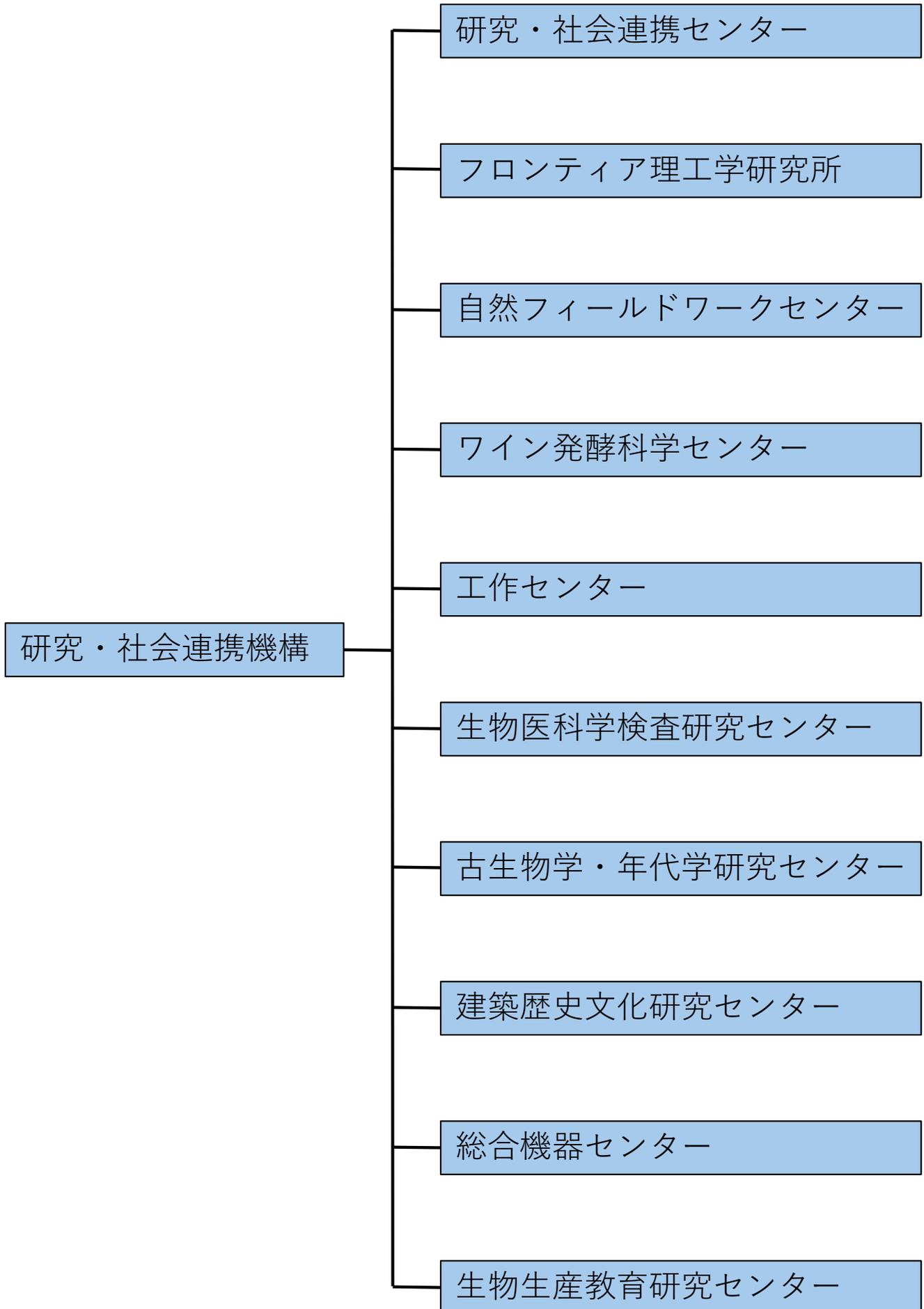
この改正計画は、平成29年4月1日から施行する。

附 則（令和2年9月1日 決裁）

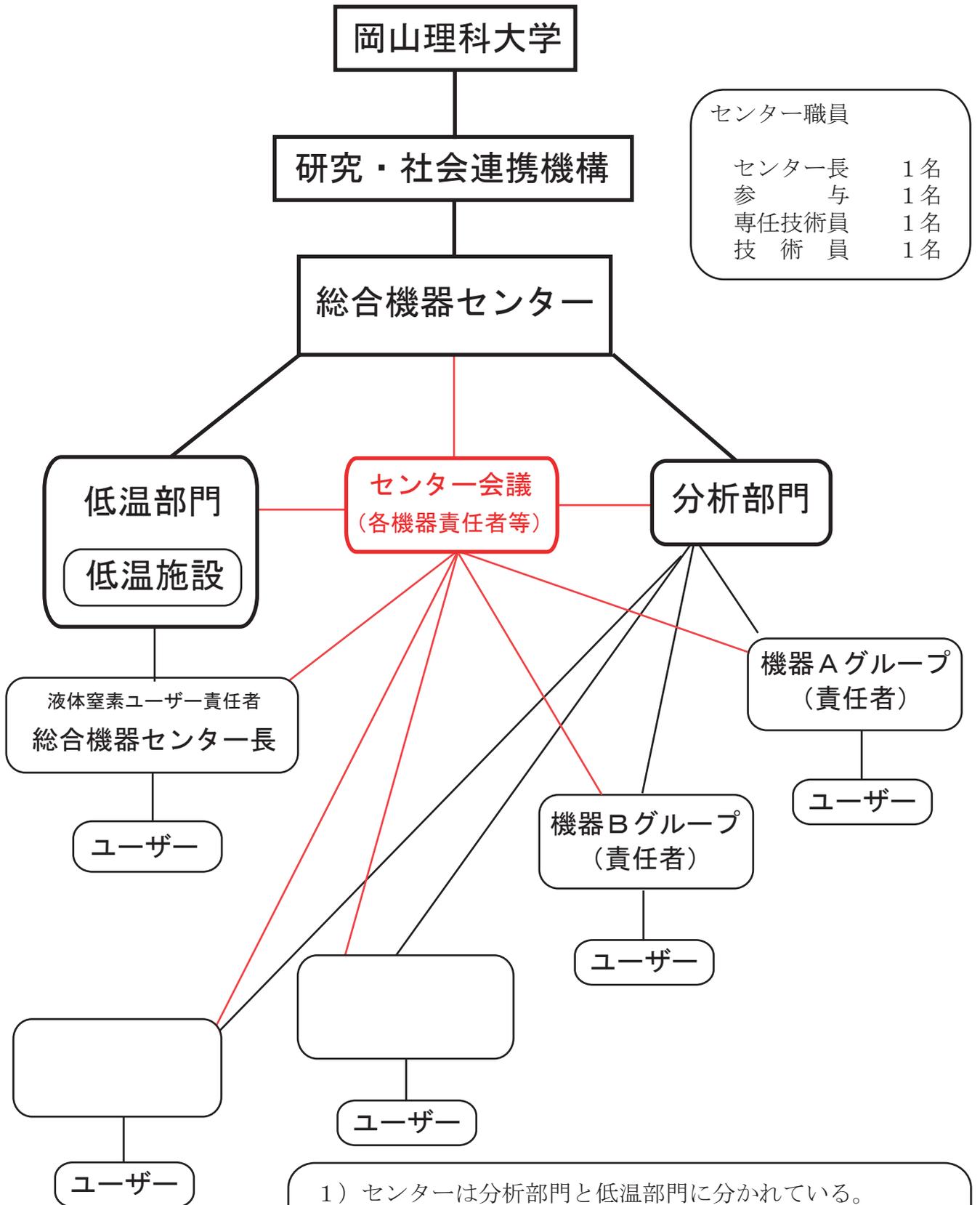
この改正計画は、令和2年9月1日から施行する。

組織図等

機構組織図



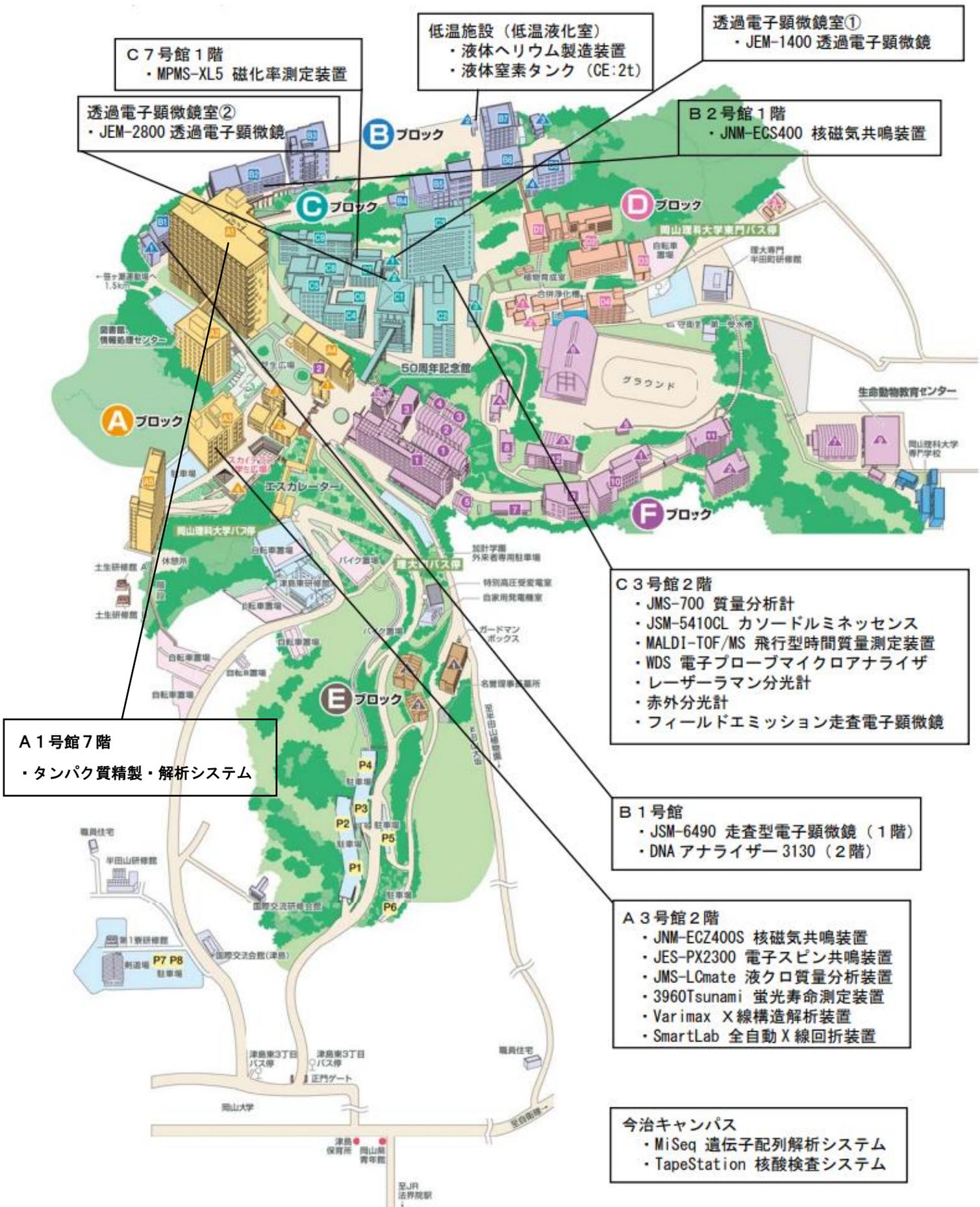
組織図



センター職員	
センター長	1名
参与	1名
専任技術員	1名
技術員	1名

- センターは分析部門と低温部門に分かれている。
- 各機器は責任者（教員）を中心にユーザーグループが作られ、機器の取扱やルール、使用講習会等を「利用申し合わせ」にまとめ運用されている。
- センターの方針や予算などは適時にセンター長、技術員、機器責任者等からなる「センター会議」が開催され決定される。

機器配置図



「あなたの研究を心よりサポートする共同利用施設」

機器の詳細なご利用方法は下記ホームページをご覧ください。

総合機器センターHP (<https://www.ric.ous.ac.jp>)

2026年3月発行